

Optimierung der Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural und anschließende Oxidation zu 2,5-Furandicarbonsäure

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Eric Weingart
aus Görlitz

1. Referent: PD Dr. Ulf Prüße
2. Referent: Professor Dr. Adrian Schumpe

eingereicht am: 18.12.2017

mündliche Prüfung (Disputation) am: 11.04.2018

Druckjahr 2018

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

E. Weingart, L. Teevs, R. Krieg, U. Prüße, *Hexafluoroisopropanol as low boiling reaction solvent for 5-hydroxymethylfurfural production*, Energy Technol., **2018**, 6, 2, 432-440. DOI: 10.1002/ente.201700569

Tagungsbeiträge

E. Weingart, L. Teevs, U. Prüße, *A new solvent for the conversion of fructose to HMF in a continuous fixed bed reactor* (Poster), 12th RRB Conference, Ghent, 2016.

U. Prüße, L. Teevs, E. Weingart, *Conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in a biphasic system comprising of water and a new organic solvent* (Vortrag), 12th RRB Conference, Ghent, 2016.

E. Weingart, L. Teevs, U. Prüße, *A new solvent for the conversion of fructose to HMF in biphasic and monophasic systems* (Poster), 8th Green Solvent Conference, Kiel, 2016.

E. Weingart, L. Teevs, U. Prüße, *Hexafluoroisopropanol als neuartiges Lösungsmittel für eine effiziente HMF-Synthese aus Fructose* (Poster), ProcessNet Jahrestagung, Aachen, 2016.

E. Weingart, L. Teevs, U. Prüße, *A new solvent for the conversion of fructose to HMF in a continuous fixed bed reactor* (Poster), 50. Jahrestagung Deutscher Katalytiker, Weimar, 2017.

E. Weingart, L. Teevs, C. Staude, U. Prüße, *Hexafluoroisopropanol as extraction solvent for HMF and furfural production with superior selectivity* (Poster), 50. Jahrestagung Deutscher Katalytiker, Weimar, 2017.

U. Prüße, E. Weingart, *Conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in a biphasic system comprising of water and a new organic solvent* (Poster), ISGC, La Rochelle, 2017.

U. Prüße, L. Teevs, E. Weingart, *Conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in a biphasic system comprising of water and a new organic solvent* (Vortrag), ISGC, La Rochelle, 2017.

U. Prüße, E. Weingart, Cornelius Staude, *Acid catalyzed carbohydrate dehydration to HMF and furfural in superior yield with the use of extraction solvent hexafluoroisopropanol* (Vortrag), EuropaCat, Florenz, 2017.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn PD Dr. Ulf Prüße für die Überlassung des Themas, das mir entgegen gebrachte Vertrauen, sowie die Anregungen und Diskussionen, mit denen er zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen hat.

Herrn Prof. Dr. Adrian Schumpe danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Ein weiterer besonderer Dank gebührt dem ehemaligen Institutsleiter Herrn Prof. Dr. Klaus-Dieter Vorlop für seine engagierte fachliche Unterstützung und die zahlreichen produktiven Diskussionen.

Darüber hinaus möchte ich mich bei meinen Arbeitskollegen am Institut für Agrartechnologie des Johann Heinrich von Thünen-Instituts für die Hilfsbereitschaft und das sehr angenehme Arbeitsklima bedanken. Mein spezieller Dank gilt weiterhin meiner Kollegin Linda Teevs, ohne die das gemeinsam bearbeitete Projekt nicht zum Erfolg geführt worden wäre.

Mein Dank gilt außerdem den Auszubildenden Herrn Klaus Beier und Stefan Schubert, sowie dem ehemaligen Masteranden Herrn Pascal Seidel für die Unterstützung im Labor.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe im Rahmen des HMF-Projekts 22003813.

Abschließend gilt mein besonderer Dank meiner Familie ohne die all dies nicht möglich gewesen wäre.

„How could I look my grandchildren in the eye and say I knew what was happening to the world and did nothing.“

- David Attenborough

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	IV
Symbole und Formelzeichen	V
1 Einleitung.....	1
2 Zielsetzung.....	3
3 Theoretische Grundlagen	4
3.1 Katalyse	4
3.1.1 Heterogene Katalyse	5
3.1.2 Alkoholoridation	6
3.2 2,5-Hydroxymethylfurfural.....	8
3.2.1 Synthese von HMF im wässrigen System.....	9
3.2.2 Synthese von HMF im nichtwässrigen System.....	11
3.2.3 Folgereaktionen von HMF	12
3.3 2,5-Furandicarbonsäure	14
3.3.1 FDCA-Synthese	15
3.3.1.1 Metallkatalysatoren	16
3.3.1.3 Weitere Katalysatoren	18
3.3.1.4 Andere Synthesewege.....	19
3.4 Hexafluorisopropanol.....	19
3.5 Reaktorsysteme.....	20
3.5.1 Verweilzeit.....	20
3.5.2 Bodensteinzahl	21
4 Experimentelles.....	24
4.1 verwendete Chemikalien	24
4.2 HMF-Synthese und HMF-Oxidation	25
4.2.1 HMF-Synthese	25
4.2.1.1 Verwendete Reaktoren für die HMF-Synthese	25
4.2.1.2 HMF-Synthese im Satzreaktor.....	26

4.2.1.3 Synthese von HMF-Derivaten	27
4.2.1.4 Inbetriebnahme des kontinuierlichen Festbettreaktors.....	28
4.2.1.5 HMF-Synthese im kontinuierlichen Festbettreaktor	30
4.2.1.6 Recycling des HFIPs	30
4.2.2 HMF-Oxidation	31
4.2.2.1 Verwendete Reaktoren für die HMF-Oxidation	31
4.2.2.2 Herstellung des Katalysators.....	31
4.2.2.3 Oxidation von HMF zu FDCA in Wasser	32
4.2.2.4 Oxidation von HMF zu FDCA im nichtwässrigen Medium	32
4.3 Analytik.....	33
4.3.1 HPLC.....	33
4.3.2 GC/MS	34
4.3.3 Karl-Fischer-Analytik.....	34
5 Resultate und Diskussion	36
5.1 HMF-Synthese	36
5.1.1 Satzreaktor	36
5.1.1.1 Allgemeiner Reaktionsverlauf und Auswertung der Chromatogramme	36
5.1.1.2 Katalysatorscreening	39
5.1.1.3 Einfluss der Katalysatorkonzentration	42
5.1.1.4 Einfluss der Reaktionstemperatur.....	44
5.1.1.5 Einfluss des Wasseranteils	46
5.1.1.6 Einfluss des Trocknens auf den Katalysator	49
5.1.1.7 Einfluss des Lösungsmittelsystems	50
5.1.2 Kontinuierlicher Rohrreaktor	53
5.1.2.1 Einfluss der Reaktionstemperatur und des Wasseranteils	55
5.1.2.2 Stabilität des Festbetts.....	60
5.1.3 Zusammenfassung.....	62
5.2 HMF-Oxidation	64
5.2.1 Oxidation von reinem HMF	64

5.2.1.1 Einfluss der Base.....	65
5.2.1.2 Einfluss der Temperatur	69
5.2.1.3 Einfluss von Platin auf die Oxidation von HMF	70
5.2.1.4 HMF-Oxidation ohne Katalysator.....	72
5.2.1.5 HMF-Oxidation im nichtwässrigen System	73
5.2.2 Oxidation von einer wässrigen HMF-Lösung aus der HMF-Synthese	75
5.2.3 Oxidation einer HFIP-haltigen HMF-Lösung aus der HMF-Synthese	86
5.2.4 Zusammenfassung.....	88
6 Zusammenfassung & Ausblick.....	90
6.1 HMF-Synthese	90
6.2 HMF-Oxidation	94
6.3 Ausblick.....	97
7 Literatur	99
8 Anhang.....	103
8.1 Sonstige Abbildungen.....	103
8.3 Geräte und Methoden.....	107
8.3.1 HPLC.....	107
8.3.2 GC/MS	107
8.3.3 Sonstige Geräte	108
8.4 Mathematische Berechnungen	108
8.4.1 Verweilzeit.....	108
8.4.2 Bodensteinzahl	109

Abkürzungen

AS	Ameisensäure
BHMF	2,5-Bis(hydroxymethyl)furan
C	Aktivkohle
DFA	Difructoseanhydrid
DMFDC	2,5-Dimethylfurandicarboxylat
DMSO	Dimethylsulfoxid
FCA	Furancarbonsäuren = Summe HFCA und FCA
FDA	2,5-Furandialdehyd
FDCA	2,5-Furandicarbonsäure
FFCA	5-Formylfuran-2-carbonsäure
HFCA	5-Hydroxymethylfuran-2-carbonsäure
HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol
HMF	5-Hydroxymethylfurfural
LM	Lösungsmittel
LS	Lävulinsäure
MIBK	Methylisobutylketon
PEEK	Polyetheretherketon
PEF	Polyethylenfuranoat
PET	Polyethylenterephthalat
Ref.	Referenz
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
TM	Trockenmasse

Symbole und Formelzeichen

\dot{V}	[ml/min]	Volumenstrom
A	[%]	Ausbeute
Bo	-	Bodensteinzahl
C(Θ)	-	Antwortfunktion
C_A	[%]	relative Konzentration einer Komponente A (c_A/c_0)
c_A	[mol/l]	Konzentration einer Komponente A
E(t)	-	Verweilzeitdichtefunktion
H _{ads}	-	adsorbierter Wasserstoff
P	[mol/mol]	Katalytische Produktivität
r_K	[mol/mol]	Stoffmengenverhältnis von Edukt zu Katalysator
S	[%]	Selektivität
t	[min]	Reaktionszeit
T	[°C]	Reaktionstemperatur
U	[%]	Umsatz
V _R	[ml]	Reaktorvolumen
Θ	-	normierte Verweilzeit t/τ
σ^2	[s ²]	Varianz
τ	[min]	mittlere Verweilzeit

1 Einleitung

Die Endlichkeit und die weltweit ungleiche Verfügbarkeit von fossilen Ressourcen, das Konfliktpotential das sich hieraus ergibt und die übermäßige Freisetzung von Treibhausgasen sind große Herausforderungen, die es zu überwinden gilt. Einen Beitrag zur Minimierung des fossilen Rohstoffverbrauchs kann durch den Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen erzielt werden. Diese sind „land- und forstwirtschaftlich erzeugte Produkte, die nicht als Nahrungs- oder Futtermittel Verwendung finden, sondern stofflich oder zur Erzeugung von Wärme, Strom oder Kraftstoffen genutzt werden“ (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 2017).

Grundsätzlich besteht durch den Anbau nachwachsender Rohstoffe im Gegensatz zur Förderung fossiler Rohstoffe ein kleineres geopolitisches Konfliktpotential, da der Anbau weniger stark standortgebunden ist. Wie auch aus fossilen Rohstoffen, kann durch die Vergärung von kohlenhydratreicher Biomasse (Bio-)Ethanol und (Bio-)Methan oder durch die Veresterung von Pflanzenfetten Kraftstoffe hergestellt werden. Der Vorteil nachwachsender Rohstoffe bei der energetischen Nutzung gegenüber fossiler Brennstoffe ist, dass bei deren Verbrennung nur so viel CO₂ freigesetzt wird, wie sie beim Wachstum aufgenommen haben. Bei der stofflichen Nutzung der nachwachsenden Rohstoffe wird sogar dieses aufgenommene CO₂ in dem daraus hergestellten Produkt konserviert. So beginnt diese Nutzung bereits bei der direkten Verarbeitung von z. B. Pflanzenfasern zu einem fertigen Produkt, wie z. B. Flachs oder Baumwolle zu Webstoffen. Um eine Konkurrenz zum Lebensmittelanbau zu vermeiden, ist eine chemische Umwandlung von agrarischen oder forstwirtschaftlichen Reststoffen in Polymere ein möglicher Ausweg.

Bei der chemischen Umwandlung können zwei verschiedene Ziele verfolgt werden, die einen großen Einfluss auf die Art der Prozessierung besitzen. Bevorzugt wird dabei das Ziel, eine Substanz aus Biomasse herzustellen, die bisher auf petrochemischen Weg gewonnen wurde. Somit ermöglicht diese „Drop-in“-Chemikalie eine Beibehaltung bestehender Produktionsketten und Absatzmärkte. Allerdings ist oftmals die Generierung der „Drop-in“-Chemikalie wesentlich umständlicher und teurer als der petrochemische Weg.^[1] Grund hierfür ist die hohe Funktionalität (vor allem sauerstoffhaltige Gruppen) und Heterogenität der nachwachsenden Rohstoffe.

Die andere Möglichkeit ist es, den bestmöglichen Nutzen aus den bestehenden Funktionalitäten der nachwachsenden Rohstoffe zu ziehen und sie zu neuen Produkten zu

veredeln. Allerdings ist oftmals ein komplett neuer Produktionsweg nötig, sodass bestehende Produktionsanlagen nicht weiter genutzt werden können. Deshalb wird dieser Weg nur dann eingeschlagen, wenn das neue Produkt besondere oder bessere Eigenschaften besitzt, die mit Produkten aus fossilen Rohstoffen nicht erreicht werden können. Beispiele für neue Produkte sind Milchsäure, die zu Polylactat, einen bioabbaubaren Kunststoff, verarbeitet werden kann, oder 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) bzw. 2,5-Furandicarbonsäure (FDCA). FDCA kann zu Polyethylenfurandicarboxylat (PEF) verarbeitet werden, welches ein Ersatz für Polyethylenterephthalat (PET) darstellt, dabei aber bessere Eigenschaften aufweist.

In dieser Arbeit wird die Herstellung von HMF und die Weiterreaktion zu dem wichtigen Monomer FDCA zur Kunststoffherstellung betrachtet. Dabei kommt ein bis jetzt noch kaum erforschtes Lösungsmittelsystem zum Einsatz, das in bisherigen Arbeiten ein großes Potential aufweist.^[2]

2 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das bislang unbeachtete Lösungsmittel Hexafluorisopropanol (HFIP) für die Synthese von Hydroxymethylfurfural (HMF) aus Fructose zu testen. HFIP zeigte bereits in einer vorherigen Arbeit sein hohes Potenzial für diese Reaktion im zweiphasigen System, wobei ebenfalls seine positive Wirkung auf die Synthese im einphasigen System entdeckt wurde.^[3] In dieser Arbeit soll nun speziell dieses einphasigen System näher untersucht werden. Der Vorteil dieses Lösungsmittels liegt in seinem niedrigen Siedepunkt, sodass, im Gegensatz zum oft verwendeten DMSO, eine Isolierung des HMFs durch schonende Destillation möglich ist.

Als Reaktionssystem soll sowohl die Synthese im Satzreaktor, als auch die kontinuierliche Reaktionsführung untersucht und optimiert werden. Für die kontinuierliche Synthese von HMF soll ein geeignetes Reaktionssystem entworfen, realisiert, charakterisiert und getestet werden.

Nach der erfolgreichen Herstellung von HMF, soll dessen Weiterreaktion zu Furandicarbonsäure (FDCA) durchgeführt werden. Dabei gilt es zu untersuchen, auf welche Weise die erhaltene Reaktionslösung aufgearbeitet werden sollte, um eine effiziente Oxidation zu FDCA zu ermöglichen. Dabei kommen die Oxidation von isoliertem HMF, die Oxidation einer lösungsmittelfreien, wässrigen Reaktionslösung und die Oxidation einer lösungsmittelhaltigen Reaktionslösung in Betracht. Dabei sollen insbesondere die Einflüsse der Nebenprodukte der HMF-Synthese auf die HMF-Oxidation untersucht werden.

Für die Oxidation soll ein bereits bekannter goldbasierter Katalysator genutzt und auf seine Eignung für die HMF-Oxidation getestet werden.^[4]

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Katalyse

„Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert“ (Wilhelm Ostwald, 1901). Das heißt er beschleunigt eine Reaktion, ohne auf das Gleichgewicht der Reaktion Einfluss zu nehmen. Erklären lässt sich dieses Verhalten anhand der Eyring-Theorie („Theorie des Übergangszustandes“, siehe Abbildung 1). Eine Reaktion von den Edukten A und B zu einem Produkt AB verläuft über einen Übergangszustand A--B, der sich energetisch durch den Betrag der Aktivierungsenergie von seinem Ausgangszustand unterscheidet – die sogenannte Aktivierungsbarriere. Ein Katalysator K senkt die Aktivierungsenergie, indem er den Übergangszustand verändert und einen alternativen, energetisch günstigeren Reaktionsmechanismus ermöglicht (via K--A und AK--B).

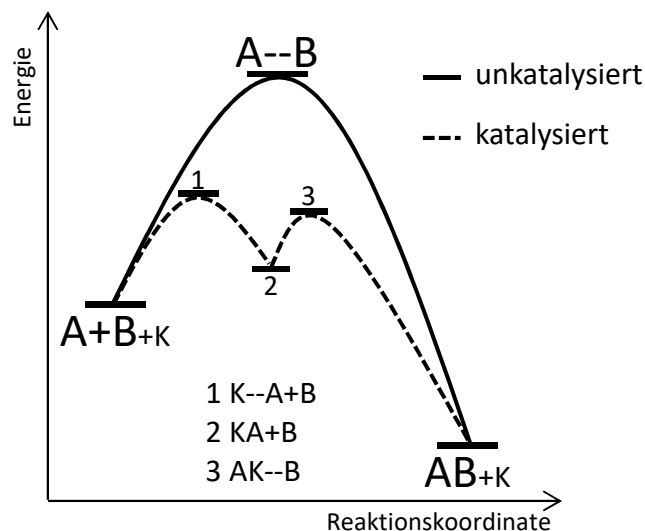
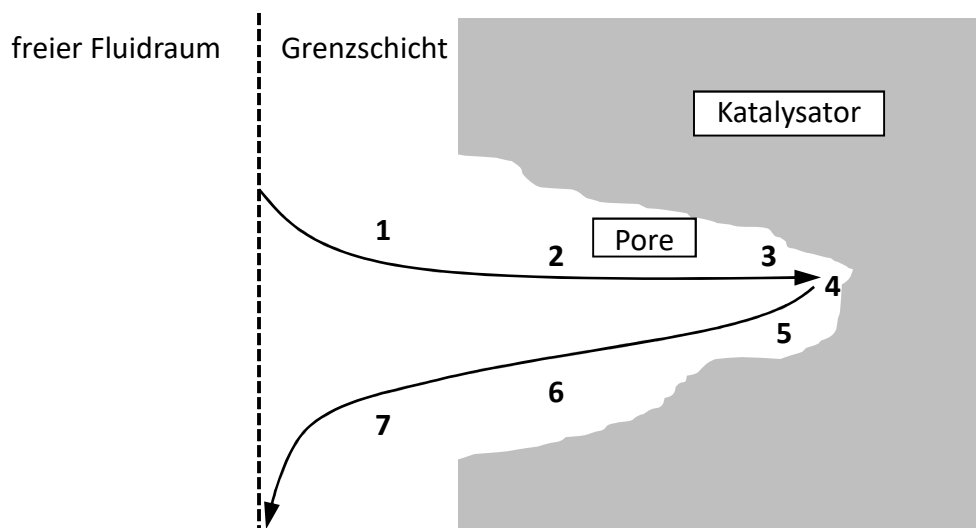


Abbildung 1: Energieprofil einer katalysierten und unkatalysierten Reaktion nach Eyring.

Der Katalysator K wird nach der Reaktion wieder freigesetzt, sodass ein Katalysezyklus beschrieben wird. Da sich ein Katalysator im realen Prozess verändert, kann er nur eine endliche Anzahl an Zyklen durchlaufen bevor dieser deaktiviert ist, was durch die katalytische Produktivität P ($P = n_{\text{Produkt}}/n_{\text{Katalysator}}$) beschrieben werden kann.

3.1.1 Heterogene Katalyse

In der chemischen Industrie werden vor allem heterogene Katalysatoren eingesetzt, wobei meistens der Katalysator als Festphase und die Reaktanden in der Fluidphase vorliegen. Daraus ergeben sich häufig diffusionskontrollierte Limitierungen der katalytischen Aktivität, wie aus Abbildung 2 ersichtlich ist. Diese würden bei der homogenen Katalyse nur in wenigen Fällen relevant sein, jedoch lässt sich ein heterogener Katalysator wesentlich kostengünstiger aus der Reaktionsmischung entfernen.



- 1 = Diffusion der Edukte durch die Grenzschicht zur Katalysatoroberfläche (Filmdiffusion)
- 2 = Diffusion der Edukte in die Poren (Porendiffusion)
- 3 = Adsorption der Edukte an der Katalysatoroberfläche
- 4 = Oberflächenreaktion
- 5 = Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
- 6 = Diffusion der Produkte aus dem Poreninneren nach außen (Porendiffusion)
- 7 = Diffusion der Produkte durch die Grenzschicht in den freien Fluidraum (Filmdiffusion)

Abbildung 2: Teilvorgänge bei Oberflächenreaktionen am Katalysatorpartikel.

Die mikrokinetischen Vorgänge (Abbildung 2, Teilvorgänge 3-5) sind von vielen Faktoren abhängig und oft nur unzureichend verstanden, weshalb es immer noch nicht möglich ist, einen Katalysator im Vorfeld gezielt für eine Reaktion zu entwickeln.^[5]

Da es sich immer um Oberflächenreaktionen handelt, wird eine möglichst hohe spezifische Katalysatoroberfläche angestrebt. Das kann dadurch erreicht werden, dass die katalytisch aktive Spezies sehr fein verteilt auf einem Träger aufgebracht wird. Zusätzlich wird hier vor allem bei Edelmetallkatalysatoren eine Kostenersparnis erzielt. Das Trägermaterial besteht

häufig aus porösen Oxiden, Silikaten oder Aktivkohle und wird anhand der Erfordernisse des chemischen Prozesses ausgewählt bzw. gezielt hierfür entwickelt. Dabei spielen vor allem mechanische, chemische und thermische Stabilität, Porosität und Partikelgröße eine Rolle. Des Weiteren kann der Träger auch selbst Einfluss auf die katalytische Aktivität haben und als Promoter wirken. So wirkt der Träger Ceroxid wegen seines Redoxverhaltens von $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ als Sauerstoffspeicher und erleichtert damit die Sauerstoffverfügbarkeit an der Katalysatoroberfläche, weshalb es z. B. bei der Dampfreformierung und Wassergas-Shift-Reaktion eingesetzt wird.^[6-8] Ebenfalls kann durch den Träger das aufgebrachte Metall stabilisiert werden, um es vor Sinterung zu schützen, welche sonst die katalytisch aktive Oberfläche reduzieren würde.^[9]

3.1.2 Alkoholoxidation

Durch die oxidative Dehydrierung können Alkohole oxidiert werden, wobei sich einzelne Teilschritte des Mechanismus je nach pH-Wert und Katalysator unterscheiden können.^[10] Bei Verwendung von Edelmetallkatalysatoren im alkalischen Medium wird folgender Reaktionsmechanismus angenommen (Abbildung 3).^[11-13]

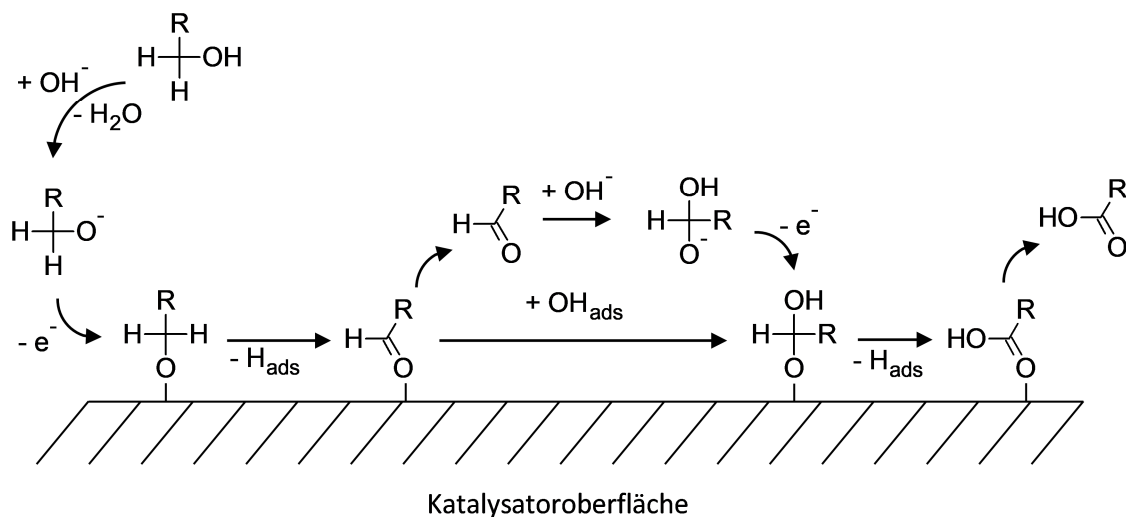


Abbildung 3: Reaktionsmechanismus der edelmetallkatalysierten oxidativen Dehydrierung von primären Alkoholen im alkalischen Milieu. Die Regenerierung des Katalysators mit O_2 ist nicht dargestellt.^[14]

Hierbei wird im der Alkohol an das Edelmetall unter Bildung eines Alkoxids chemisorbiert. Danach erfolgt eine β -Eliminierung des Wasserstoffs, wobei ein Aldehyd und eine hydridische Edelmetallspezies (H_{ads}) entstehen. Diese Spezies kann durch ebenfalls

adsorbierten Sauerstoff wieder zum Metall oxidiert und somit regeneriert werden.^[13] Die dadurch entstehenden Wasserstoffperoxidspezies zerfallen wieder und regenerieren dabei einen Teil der Hydroxidionen.^[14]

Die Weiteroxidation des Aldehyds zur Carbonsäure geschieht auf ähnliche Weise, da sich der Aldehyd bei der Anwesenheit von Base zu einem geminalen Diol umwandeln und somit auch der β -Eliminierung unterliegen kann. Die Base kann in Lösung vorliegen oder aber schon direkt auf der Katalysatoroberfläche vorhanden sein.

Für Gold in Verbindung mit nanoskaliertem CeO_2 wurde eine sehr hohe Aktivität für die Alkoholorxidation festgestellt. Grund hierfür ist, dass auch CeO_2 selbst eine gewisse katalytische Aktivität entwickelt, welche durch detektierte Ce-H-Spezies begründet wird.^[8]

Letztendlich wird Sauerstoff nur zur Regeneration des Katalysators und einem Teil der Base gebraucht und die Sauerstoffinsertion erfolgt aus der Base durch die Bildung des Diols.

3.2 2,5-Hydroxymethylfurfural

In einer aktualisierten Liste der wichtigsten biobasierten Grundchemikalien wird die besondere Rolle von 2,5-Hydroxymethylfurfural (HMF) hervorgehoben.^[15] Der Grund hierfür liegt in der Variabilität des HMFs bzw. in der Vielzahl seiner Folgeprodukte. HMF ist ein aromatischer Heterocyclus mit zwei funktionellen Gruppen – einer Alkohol- und einer Aldehydgruppe (Abbildung 4).

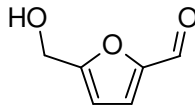


Abbildung 4: Struktur von HMF.

Diese können verschieden modifiziert werden, wodurch eine Vielzahl an Folgeprodukten zugänglich sind (→ Kapitel 3.2.3 Folgereaktionen von HMF, Seite 12). Allerdings sind die funktionellen Gruppen auch die Ursache dafür, dass die HMF-Synthese und Aufarbeitung schwierig ist.

Die Synthese von HMF erfolgt durch eine dreifache Wasserabspaltung nach folgendem Schema (Abbildung 5).^[16] Die Furanoseform der Fructose wird säurekatalysiert zu HMF umgesetzt, wobei im gleichen Reaktionssystem durch Hydratisierung die Spaltung von HMF in Ameisensäure (AS) und Lävulinsäure (LS) erfolgen kann.^[17, 18] Zusätzlich finden Polymersierungsreaktionen statt, wobei kontrovers diskutiert wird, ob die dadurch entstehenden Humine aus HMF oder aus Fructose gebildet werden.^[18-20] Die Markierung der Fructose vor der Reaktion konnte Hinweisen liefern, dass eher eine Kombination aus beiden Reaktionswegen auftritt.^[16] Durch diese Annahme kann der Überschuss von AS in der Reaktionslösung erklärt werden, welches direkt aus Nebenreaktionen der Fructose stammt.

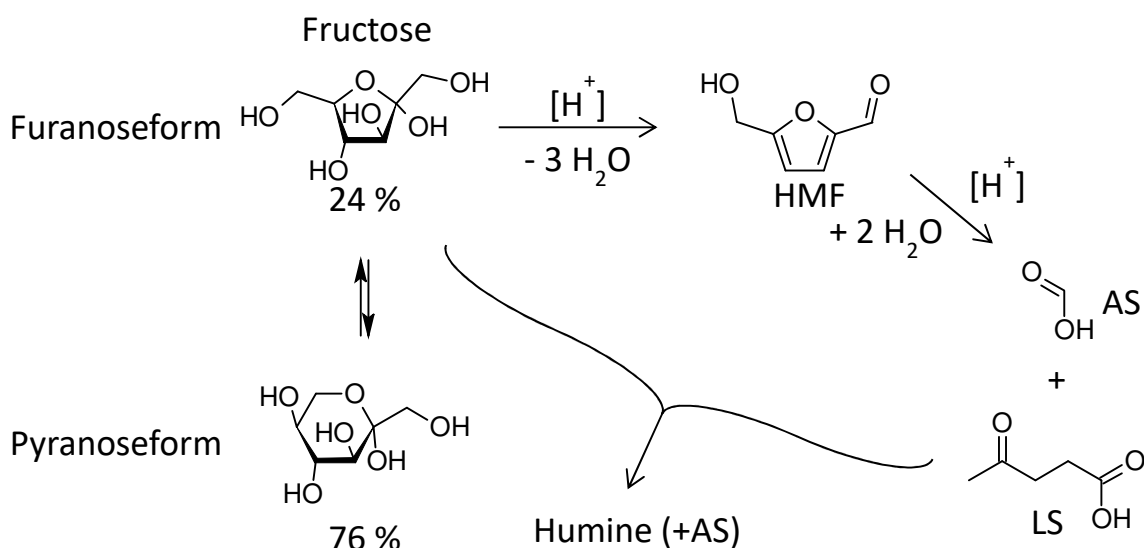


Abbildung 5: Reaktionsschema der Fructosedehydratation zu HMF.

Um den unerwünschten Abbau von HMF zu AS, LS und Huminen zu verhindern, werden verschiedene Reaktionssysteme eingesetzt. Dabei kann zwischen der HMF-Synthese im zweiphasigen und einphasigen System unterschieden werden. Einen guten Überblick liefert dafür das umfangreiche Review von van Putten et al. von 2013.^[21]

Im zweiphasigen System geschieht die Dehydratation in einer zumeist wässrigen Phase und das gebildete HMF wird in situ in eine zweite, organische Phase extrahiert. Dadurch wird ein Kontakt des gebildeten HMFs mit Wasser und Säure minimiert, wodurch der HMF-Abbau gehemmt werden kann. Das Problem hierbei ist jedoch die hohe Hydrophilie des HMFs, wodurch die meisten Extraktionsmittel nur geringe Extraktionskoeffizienten für HMF aufweisen. Deshalb wird ein Überschuss an Extraktionsmittel eingesetzt, um die Menge an extrahierten HMF zu steigern. Des Weiteren werden zusätzliche Elektrolyten in das System eingebracht, die durch den Aussalzeffekt den Extraktionskoeffizienten steigern.^[21-23]

Auf die Synthese von HMF im einphasigen System und auf Folgeprodukte von HMF wird im Folgenden näher eingegangen.

3.2.1 Synthese von HMF im wässrigen System

Schon 1895 bei der Entdeckung des HMFs durch Düll wurde ein wässriges Reaktionssystem mit Fructose (oder Saccharose) und Oxalsäure als homogener Katalysator verwendet und ist somit das älteste Reaktionssystem für die HMF-Synthese.^[24] In den darauffolgenden Jahren bis zur heutigen Zeit, wurde intensiv an diesem System geforscht, wobei weitere homogene

und heterogene Katalysatoren, sowie katalysatorfreie Systeme getestet wurden. Eine kleine Auswahl liefert Tabelle 1.

Tabelle 1: Auswahl an Ergebnissen der Fructosedehydratisierung im einphasigen, wässrigen System mit Reaktionsbedingungen.

c _{Fru.} [Gew.-%]	Katalysator	c _{Kat.}	T [°C]	t [min]	A [%]	U [%]	S [%]	Ref.
4,5	ohne	-	175	90	56	72	78	[25]
9	ohne	-	200	5	21	40	53	[26]
4,5	HCOOH	pH 2,7	175	45	56	56	100	[25]
9	H ₂ SO ₄	1 mM	200	5	23	93	25	[27]
9	HCl	2 M	95	24	30	62	48	[28]
25	(COOH) ₂	30 mM	135	130	34	61	55	[29]
6	ZrP ₂ O ₇	3 Gew.-%	100	120	43	53	81	[30]
2	Dowex 50wx8-100	2 Gew.-%	150	30	33	54	62	[31]
9	ZrO ₂	9 Gew.-%	200	5	15	90	17	[26]

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, werden in wässrigen Systemen maximale Ausbeuten von 56 % erzielt. Ursache hierfür ist die bereits erwähnte Instabilität des HMFs im wässrigen Milieu. Um HMF zu stabilisieren, wurde deshalb das wässrige System dahingehend modifiziert, dass ein zusätzliches, nicht mit Wasser mischbares Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch hinzugegeben wird. Dadurch wird erreicht, dass das entstehende HMF aus der wässrigen Phase extrahiert wird und somit für Zersetzungsreaktionen nicht mehr zur Verfügung steht. Als Extraktionsmittel wurden dabei vor allem MIBK und 2-Butanol, bzw. deren Gemisch betrachtet und letztendlich die Reaktionen aus Tabelle 1 wiederholt und erweitert. Dadurch konnten Ausbeutesteigerungen auf ca. 70 %, teilweise sogar bis über 80 % erzielt werden.^[21] Allerdings besteht bei dieser Methode das Problem, HMF wieder vom Extraktionsmittel abzutrennen. Zum einen haben Methylisobutylketon (MIBK) und 2-Butanol relativ hohe Siedepunkte (116 °C bzw. 99 °C), sodass die thermische Belastung bei deren Destillation zur Gewinnung von HMF zu dessen Zersetzung führt. Zum anderen liegt, aufgrund des schlechten Verteilungskoeffizienten von HMF, eine nur gering konzentrierte Extraktionslösung vor.

Industriell versucht sich die Firma Avalon an der Synthese von HMF. Dabei soll aus dem Prozesswasser aus der hydrothermalen Carbonisierung von Biomasse HMF mit Hilfe von überkritischem CO₂ extrahiert werden.^[32, 33] Da überkritisches CO₂ allerdings ein sehr unpolares Lösungsmittel ist, kann die Effizienz des Verfahrens angezweifelt werden.

In einer vorherigen Arbeit von Teevs wird gezeigt, dass HFIP wesentlich bessere Extraktionseigenschaften für HMF aufweist, wodurch dieses Problem minimiert worden ist.^[3] Aufgrund dessen konnte eine sehr hohe HMF-Ausbeute von 89 % erzielt werden.

3.2.2 Synthese von HMF im nichtwässrigen System

Aufgrund der leichten Hydratisierung von HMF zu Nebenprodukten, wurde ebenfalls in nichtwässrigen Systemen gearbeitet. Dabei kamen verschiedene organische Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Sulfolan, aber auch sogenannte ionische Flüssigkeiten (*Ionic Liquids*, IL) zum Einsatz. Eine kleine Auswahl bisheriger Ergebnisse liefert Tabelle 2.

Tabelle 2: Auswahl an Ergebnissen der Fructosedehydratisierung im einphasigen, nichtwässrigen System mit Reaktionsbedingungen.

Lösungs- mittel	c _{Fru} [Gew.-%]	Katalysator	c _{Kat.} [mol%]	T [°C]	t [min]	A [%]	U [%]	S [%]	Ref.
1,4-Dioxan	3,5	LaCl ₃	2,5	100	300	27	-	-	[34]
Sulfolan	6,7	HBr	11	100	60	93	-	-	[35]
Aceton/ DMSO	2	Dowex 50WX8-100	100 ^a	150	20	88	98	90	[36]
DMF	3	Amberlyst 15	100 ^a	100	60	90	100	90	[37]
DMSO	3	Amberlyst 15	6 ^a	120	120	92	100	92	[38]
2-Propanol	14	Amberlyst 15	100 ^a	100	1200	45 ^b	-	-	[39]
MeOH	17	Amberlyst 15	100 ^a	100	1200	43 ^b	-	-	[39]
CH ₃ COOH	1	H ₂ SO ₄	10 mM	180	2	37 ^b	98	38	[40]
[EMIm]Cl ^c	9	ohne	-	120	180	73	100	73	[41]
[BMIm]Cl ^d	5	CuCl ₂	18	80	10	80	94	85	[31]
[BMIm]Cl ^d	9	NHC/CrCl ₂ ^e	9	100	360	96	-	-	[42]
[BMim]Cl ^d	5	Amberlyst 15	100 ^a	80	10	83	99	85	[31]
ChoCl ^f	14	Citronensäure	246 ^a	80	60	78	93	84	[43]

^ain Gew.-% bezogen auf Fructose; ^bals HMF-Ether, bzw. Ester; ^c1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid; ^d1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid; ^eN-heterocyclisches Carben; ^fCholinchlorid, ergibt mit dem Katalysator Citronensäure eine eutektische Salzschnmelze.

Im Gegensatz zu reinwässrigen Systemen, werden in nichtwässrigen Systemen erheblich höhere HMF-Ausbeuten erreicht. Dabei kann im Fall von DMSO Ausbeuten >90 % erzielt werden, wenn entweder Co-Lösemittel wie Aceton eingesetzt, oder unter Unterdruck das entstehende Wasser während der Reaktion abdestilliert wird. ^[36, 38]

Da DMSO allerdings zur Zersetzung bei erhöhten Temperaturen neigt und HMF daraus schlecht isoliert werden kann, wurde nach alternativen Lösungsmitteln gesucht. Dabei besteht die zusätzliche Schwierigkeit, dass sich Fructose nur schlecht in anderen organischen Lösungsmitteln löst.

Eine Sonderrolle nehmen ILs ein. Hierbei handelt es sich um organische Salze, die bei Raumtemperatur flüssig sind. In Kombination mit Katalysatoren können ebenfalls sehr hohe Ausbeuten erzielt werden, allerdings kann HMF nur schwierig von den ILs abgetrennt werden. ^[44]

Der Einsatz von heterogenen Katalysatoren wie Amberlyst 15 ist gegenüber homogenen zu bevorzugen, da diese einfacher abgetrennt werden können. Allerdings weisen diese häufig eine geringere Aktivität auf. Versuche mit Amberlyst 15 in gängigen Lösungsmitteln lieferten dabei sehr unterschiedliche Ergebnisse, so wurden in Alkoholen lediglich Ausbeuten von <50 % erzielt, in DMSO und DMF >90 %, die mit den homogen katalysierten Systemen vergleichbar sind.

Avantium, ein Spin-off von Shell, möchte die HMF-Synthese in Methanol in Form der YXY-Technologie in einen industriellen Maßstab überführen. ^[45] Avantium bekommt dabei Unterstützung von zahlreichen großen Firmen wie Coca-Cola, Danone und ALPLA, des Weiteren ist ein großes Werk in Kooperation mit der BASF im Bau. Allerdings weist eine Veröffentlichung der beteiligten Wissenschaftler auf nur relativ geringe HMF-bzw. HMF-Ether-Ausbeuten von etwa 55 % hin. ^[46]

Letztendlich ist bisher kein System bekannt, welches hohe Ausbeuten von HMF liefert und gleichzeitig eine einfache HMF-Abtrennung zulässt.

3.2.3 Folgereaktionen von HMF

HMF kann als Ausgangsstoff für viele wichtige Folgeprodukte dienen, weshalb diese Verbindung 2010 auch explizit in die Top 14 der wichtigsten Grundchemikalien aus Kohlenhydraten aufgenommen wurde. ^[15]

Dabei stehen durch die hohe Funktionalität mehrere Umwandlungsreaktionen zur Verfügung, wobei die Hydrierung und Oxidation der funktionellen Gruppen die wichtigsten sind (Abbildung 6).

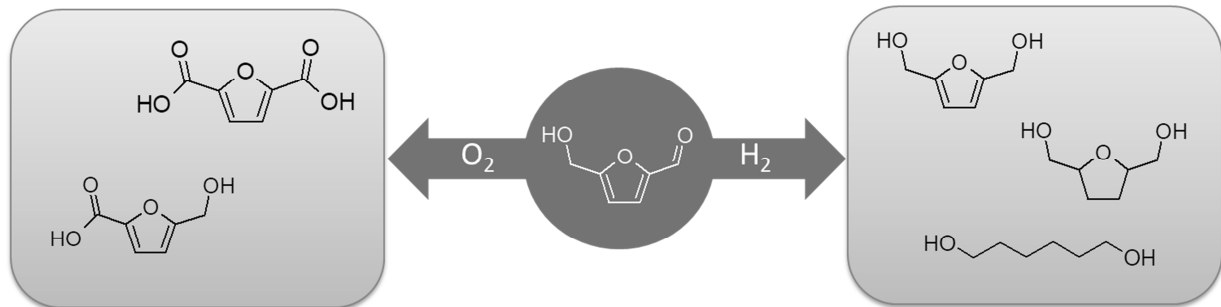


Abbildung 6: Mögliche Folgeprodukte von HMF durch Oxidation oder Hydrierung.

Durch die Oxidation von HMF ist unter anderem die wichtige 2,5-Furandicarbonsäure (FDCA) darstellbar, welche als Ersatz für Terephthalsäure als Ausgangsstoff für die Polyesterherstellung Anwendung finden könnte. Mit dem Zwischenoxidationsprodukt 5-Hydroxymethylfurancarbonsäure (HFCA) sind neben linearen Polyestern auch cyclische Oligoester möglich, die eventuell neue Einsatzmöglichkeiten bieten.^[47] Allerdings sind bisher hierzu nur wenige Arbeiten veröffentlicht.

Durch Hydrierung von HMF sind ebenfalls Monomere für die Kunststoffproduktion zugänglich. So kann aus Hexandiol das Hexandiamin hergestellt werden, welche zu Polyamiden weiterverarbeitet wird. Auch die Oxidation des Hexandiols zu Adipinsäure kommt in Frage, die als Ausgangsstoff für Polyamiden und Adipate (Weichmacher) dient.^[48] Durch weitere Hydrierung der Hydroxylgruppen des 2,5-Dihydroxymethylfurans entsteht mit 2,5-Dimethylfuran ein möglicher biobasierter Kraftstoff, der eine um 40 % höhere Energiedichte als Ethanol besitzt.^[49]

Letztendlich ist die wichtigste Verwendung von HMF die Weiterverarbeitung zu Monomeren für die Kunststoffproduktion, wobei FDCA das momentan mit Abstand bedeutendste Monomer darstellt. Im Fokus dieser Arbeit steht deshalb ebenfalls die oxidative Umsetzung von HMF zu FDCA.

3.3 2,5-Furandicarbonsäure

2,5-Furandicarbonsäure (FDCA) ist eines der wichtigsten Folgeprodukte von HMF und wird deshalb auch vom US Department of Energy seit 2004 zu den 10 wichtigsten biobasierten Chemikalien gezählt.^[50] In den letzten Jahren ist das Interesse an FDCA kontinuierlich gestiegen, was aus der Anzahl der Veröffentlichungen zu diesem Thema hervorgeht.

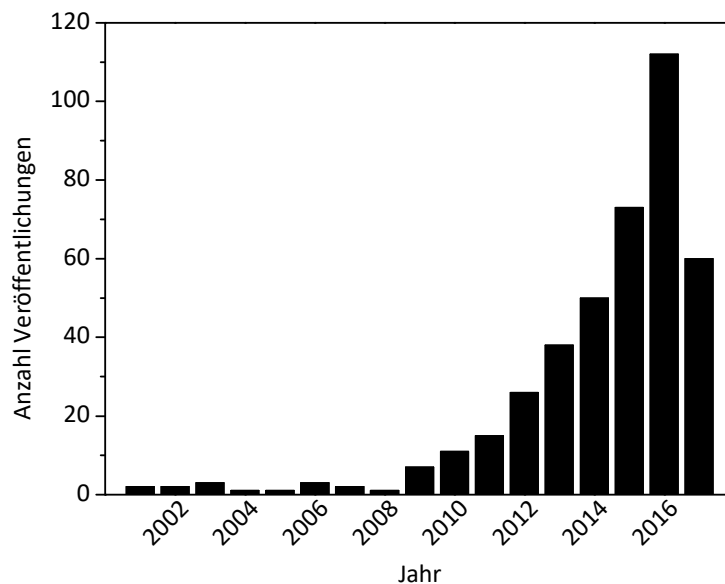


Abbildung 7: Anzahl der Veröffentlichungen zum Thema „FDCA“ (Web of Science, 16.08.2017).

Aus FDCA können durch Polykondensation mit verschiedenen Diolen Polyester hergestellt werden, die ähnliche und teilweise sogar bessere Eigenschaften zu bestehenden erdölbasierenden Polyestern aufweisen. Als wichtigstes Zielprodukt ist hierbei Polyethylenfuranoat (PEF) zu nennen, welches aus FDCA und gegebenenfalls biobasiertem Ethylenglycol gewonnen werden kann. Seine Eigenschaften sind dem strukturell verwandten erdölbasierten Polyethylenterephthalat (PET) sehr ähnlich, welches weltweit in großer Menge hergestellt wird (prognostizierte Weltproduktion bis 2020 ca. 70 mio. t).^[51] Hauptsächlich wird PET für Textilfasern (64 %) und Verpackungsmaterialien (28 %) wie Getränkeflaschen verwendet.^[52] Als Verpackungsmaterial besitzt PEF eine 11x geringere O₂-, 2x geringere Wasser- und 19x geringere CO₂-Durchlässigkeit als PET, sodass die Haltbarkeit der so verpackten Lebensmittel verlängert wird.^[53-55] Als Grund hierfür wird das wesentlich schlechtere Drehvermögen des Furanrings entlang der Polymerkette in PEF gegenüber dem des Benzolrings im PET genannt.^[56]

3.3.1 FDCA-Synthese

Allgemein verläuft die Synthese von FDCA über die oxidative Dehydrierung (→ Kapitel 3.1.2 Alkoholorxidation, Seite 6) von HMF in Gegenwart von Sauerstoff und einem heterogenen Katalysator.

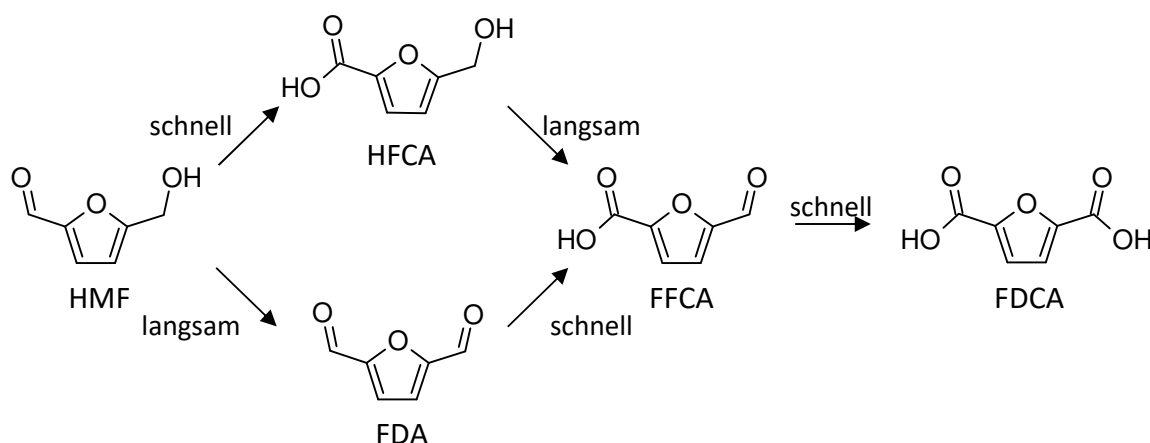


Abbildung 8: Reaktionsschema der HMF-Oxidation zu FDCA (HFCA = 5-Hydroxymethylfuran-2-carbonsäure, FDA = 2,5-Furandialdehyd, FFCA = 5-Formylfuran-2-carbonsäure).^[57]

Je nach Katalysator und pH-Wert kann intermediär 5-Hydroxymethylfuran-2-carbonsäure (HFCA) und/oder 2,5-Furandialdehyd (FDA) nachgewiesen werden. So ist der sich langsam bildende Dialdehyd bei hohen pH-Werten in Lösung nicht stabil und reagiert schnell weiter zu 5-Formylfuran-2-carbonsäure (FFCA). Da vor allem hohe pH-Werte bei der Oxidation von HMF mit goldbasierten Katalysatoren nötig sind, wird deshalb FDA nicht in Lösung nachgewiesen. Das schneller gebildete HFCA kann detektiert werden, da es sich langsamer zu FFCA umsetzt. FFCA setzt sich schnell zu FDCA um, sodass diese ebenfalls nicht nachweisbar ist.^[58]

Für die Oxidation von HMF zur Carbonsäure ist aber auch die Cannizzarro-Reaktion denkbar, bei der zwei Aldehyde basenkatalysiert zu einem Alkohol und einer Carbonsäure reagieren. So reagiert HMF in NaOH-Lösung in Abwesenheit von Sauerstoff und heterogenem Katalysator zwischen 0 °C und Raumtemperatur zu 2,5-Bis(hydroxymethyl)-furan (BHMF) und HFCA.^[59] Da diese Verbindungen unter Sauerstoffatmosphäre der radikalischen Autoxidation zu FFCA unterliegen, kann diese in einem nachgeschalteten Schritt heterogen katalysiert zu FDCA oxidiert werden.^[57]

3.3.1.1 Metallkatalysatoren

Da Platinmetalle wie Pt, Pd und Rh leicht Gasmoleküle an ihren Oberflächen chemisorbieren, wurden diese auch für die Oxidation von HMF zu FDCA mit Sauerstoff eingesetzt.^[60] Dabei bildet das nullwertige Metall das katalytisch aktive Zentrum, welches aber bei einem Überangebot an Sauerstoff leicht zur Überoxidation und Desaktivierung neigt. Deshalb ist eine genaue Reaktionskontrolle nötig, bzw. wird die Reaktion nicht bis zum Vollumsatz gefahren. Durch Promotoren kann die Desaktivierung der Oberfläche vermindert und somit die Stabilität des Katalysators erhöht werden. So wurde nach wiederholter Benutzung eines Pt/Bi-Katalysators im Gegensatz zu einem Pt-Katalysator kaum Aktivitätsverlust und Leaching von Pt bzw. Bi festgestellt.^[61, 62] Diese Beobachtungen für Bi sind allerdings eher ungewöhnlich, da Bi generell zum Leaching neigt.^[63]

Die katalytische Wirkung von Au⁰ ist noch nicht lange bekannt, da es als sehr inertes Metall galt. Wenn es jedoch als sehr fein verteilte Nanopartikel vorliegt, entfaltet es sehr gute katalytische Eigenschaften für Oxidationsreaktionen.^[64] Der Vorteil von Gold gegenüber den Platinmetallen ist, dass Gold weitaus selektiver und unempfindlicher gegen Überoxidation und Leaching ist.^[65]

Für die edelmetallkatalysierte HMF-Oxidation sind zusätzlich Basen notwendig, wobei die Mengen stark variieren.^[12, 66, 67] Das Problem ist hierbei, dass ohne Basenzusatz die entstehende Carbonsäure die aktiven Zentren am Katalysator blockieren, weshalb der Katalysator desaktiviert. Durch Zusatz von Base wird die Säure als Carboxylat von diesen aktiven Zentren gelöst. Um wieder die Säure zu erhalten, kann das Carboxylat durch Säurezugabe ausgefällt werden. Für den Reaktionsmechanismus (→ Kapitel 3.1.2 Alkoholoxidation, Seite 6) ist bei der Alkoholatbildung bei Platinmetallen nicht zwingend eine Base notwendig. Allerdings wird durch zusätzliche Base der Prozess beschleunigt. Unter Verwendung von Gold kann die Alkoholfunktion im Gegensatz zu den Platinmetallen nicht bei moderaten Bedingungen für die Deprotonierung und Alkoholatbildung aktiviert werden, weshalb höhere Basenkonzentrationen nötig sind.^[68]

Durch die Kombination von zwei oder mehreren Metallen können sich andere Eigenschaften des Katalysators ergeben, als die einzelnen Metallkomponenten erwarten lassen. Es zeigte sich, dass z. B. eine Kombination von Au/Pd, Au/Cu oder Au/Pt die Ausbeute von FDCA oder die Katalysatorstabilität erheblich erhöhte.^[69-71] Dabei ist das Verhältnis der Metalle

zueinander von entscheidender Bedeutung. So wurde für einen Au-Pd-Katalysator festgestellt, dass sich im Verhältnis von 9:1 bis 6:4 Au:Pd eine homogene Legierung als Nanopartikel bildet, die katalytisch aktiver ist, als eine heterogene Mischung beider Metalle, die sich bei anderen Verhältnissen ausbildete.^[72, 73]

Da die HMF-Oxidation sehr umfassend erforscht wird, sind hierfür auch umfassende Reviews veröffentlicht worden.^[7, 21, 74] Eine kleine Auswahl an Ergebnissen mit verschiedensten Katalysatoren findet sich in Tabelle 3.

Tabelle 3: Auswahl an metallkatalysierten HMF-Oxidationsreaktionen mit Reaktionsbedingungen (C = Aktivkohle, r_k = Stoffmengenverhältnis HMF:Metall).

Nr.	c_{HMF} [M]	Katalysator	r_k	Oxidations- mittel	Base	T [°C]	T [h]	U_{HMF} [%]	A_{FDCA} [%]	Ref.
1	0,1	Pt/C	10	1 bar O ₂	1,25 M NaOH	50-95	4,25	100	98	[75]
2	0,1	Pt/TiO ₂	100	40 bar O ₂	0,2 M Na ₂ CO ₃	100	6	90	84	[76]
3	0,15	Pt/CeO ₂	200	10 bar O ₂	0,6 M NaOH	23	0,5	17	1	[62]
4	0,15	Pt/Ce(Bi)O ₂	200	10 bar O ₂	0,6 M NaOH	23	0,5	100	98	[62]
5	0,15	Au/CeO ₂	150	10 bar O ₂	0,6 M NaOH	65	5	100	39	[77]
6	0,15	Au/Ce(Bi)O ₂	150	10 bar O ₂	0,6 M NaOH	65	5	100	77	[77]
7	0,15	Au/CeO ₂	640	10 bar Luft	0,6 M NaOH	130	5	100	96	[78]
8	0,15	Au/Fe ₂ O ₃	150	10 bar Luft	0,6 M NaOH	65	8	100	15	[78]
9	0,15	AuPt/C	200	3 bar O ₂	0,3 M NaOH	60	4	100	97	[71]
10	0,15	AuPd/C	200	3 bar O ₂	0,3 M NaOH	60	4	100	99	[71]
11	k.A.	AuCu/CeO ₂	100	10 bar O ₂	1:4 Ratio HMF:NaOH	70	4	100	>90*	[9]

*Der Katalysator verbesserte sich, je öfter er eingesetzt wurde. Im ersten Durchgang nur wenig FDCA, dafür HMFA. 3.-5. Durchgang nur noch FDCA als Produkt >90 % Ausbeute.

Die meisten Katalysatoren zeigen eine sehr gute FDCA-Ausbeute. Allerdings ist die Stabilität dieser oft nur gering, sodass sie nach einem Durchgang schnell an Aktivität verlieren. Eine Ausnahme bildete der AuCu/CeO₂-Katalysator von Eintrag 11, bei dem die Ausbeute an FDCA bis zum 3ten Durchgang auf >90 % zunahm und dann gleich blieb.^[9] Eine wesentliche Rolle spielt zusätzlich die Zusammensetzung des Katalysators, da ein auf gleiche Weise hergestellter kupferfreier Au/CeO₂-Katalysator (Eintrag 5) eine ähnliche Stabilität zeigt, wobei er allerdings insgesamt schlechtere Ausbeuten von 39 % aufweist.^[77]

Wie aus der Tabelle ersichtlich wird, spielt auch der Katalysatorträger eine große Rolle. So kann sich ein CeO_2 -Träger positiv auswirken, wenn Au genutzt wird (Eintrag 5, 7, 11, Tabelle 3) oder auch negativ, wenn Pt genutzt wird (Eintrag 3), da im letzten Fall die Überoxidation begünstigt werden kann. Durch den Zusatz von Bi (Eintrag 4) konnte die FDCA-Ausbeute im Vergleich zu Eintrag 3 von 1 % auf 98 % gesteigert werden, da durch Bi der Katalysator stabilisiert wurde.^[62] Auch für Au kommt es durch den Einsatz von Bi zu einer verbesserten Ausbeute (Eintrag 5 und 6).^[77] Allerdings wurde bei beiden Arbeiten nur auf ein mögliches Leaching von Pt bzw. Au eingegangen, Bi wurde nicht erwähnt, weshalb ein Leaching nicht ausgeschlossen werden kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass nicht nur die Art der Metalle eine Rolle spielt, sondern auch wie diese auf den Katalysatorträger aufgebracht werden und welcher Träger genutzt wird.

3.3.1.3 Weitere Katalysatoren

Ebenfalls wurde die elektrochemische Oxidation von HMF an Edelmetallelektroden untersucht.^[7] Dabei zeigte sich, dass eine Oxidation von HMF zu FDCA in wässrigen NaOH-Lösungen nur dann erfolgreich verläuft, wenn die Oxidation von Wasser zu O_2 durch 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO) als Mediator unterdrückt wird. Durch den hohen Bedarf an TEMPO (1,5 Äquivalente zu HMF), der schwierigen Trennung von TEMPO und FDCA und den niedrigen HMF-Konzentrationen von 5 mM erscheint dieser Prozess unwirtschaftlich.^[79]

Neben der chemischen Konversion von Kohlenhydraten zu HMF, wird auch an der biotechnologischen Konversion geforscht. Der Grund hierfür ist, dass bei wesentlich milderen Reaktionsbedingungen gearbeitet werden kann. Da zwei verschiedene funktionelle Gruppen zur Carbonsäure oxidiert werden müssen, sind hierfür entweder speziell modifizierte Enzyme oder komplette Mikroorganismen nötig.^[7] Problematisch ist hierbei dass HMF enzymtoxisch wirkt, weshalb nur mit sehr verdünnten HMF-Lösungen von 1-2 mM gearbeitet wird.^[80, 81] Deshalb ist es fraglich, ob diese Herangehensweise industriell umsetzbar ist, wobei mit Corbion Purac und Avalon Industries zwei Konzerne diesen Prozess realisieren möchten.^[82-84] Nähere Informationen zu einer industriellen Umsetzbarkeit hierzu wurden noch nicht veröffentlicht.

3.3.1.4 Andere Synthesewege

Auch eine nichtwässrige Synthese in Alkohol ist möglich, wobei statt FDCA der entsprechende Ester entsteht.^[85, 86] Der Vorteil ist unter anderem, dass der Ester besser im Reaktionsmedium löslich ist als die Säure und somit kein Basenzusatz zum Lösen benötigt wird. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass die Polymerisierung mit Ethylenglycol zu PEF aus dem Diester besser funktioniert, weshalb FDCA vor der Polymerisierung mit Methanol verestert wird.^[87, 88] Nachteilig ist, dass auch Methanol unter den Bedingungen oxidiert wird und dass eine Oxidation in Methanol mit Sauerstoff wegen der Explosionsgefahr hohe Sicherheitsanforderungen an einen technischen Prozess erfordert.^[89]

Neben Alkoholen, kommen auch organische Säuren als Reaktionsmedium in Betracht. So beinhaltet die YXY-Technologie von Avantium die Oxidation von HMF bzw. HMF-Ether in Essigsäure zu FDCA, mit Ausbeuten von ca. 80 %.^[45, 90]

Eine gänzlich andere Möglichkeit der FDCA-Synthese stellt die thermische Disproportionierung von Alkalisalzen der Furancarbonsäure zu Furan und Furandicarboxylat dar (Henkelreaktion).^[91] Der Vorteil besteht darin, dass auf ein etabliertes Ausgangsprodukt zurückgegriffen werden kann. Nachteilig ist, dass maximal 50 % der eingesetzten Menge zu FDCA umgewandelt wird, hohe Temperaturen >200 °C nötig sind und teure, sowie ökotoxische Katalysatoren wie CdI_2 zum Einsatz kommen.

3.4 Hexafluorisopropanol

1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol (HFIP) ist ein farbloser, perfluorierter Alkohol mit einem niedrigen Siedepunkt von 59 °C und einer hohen Dichte von 1,6 g/ml. Durch die elektroziehenden CF_3 -Gruppen ist er stark polar und reagiert in Wasser sauer, ist aber im Gegensatz zu anderen polaren Lösungsmitteln kein Nukleophil oder Wasserstoffbrückenakzeptor.^[92] Mit polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder Aceton ist HFIP unbegrenzt mischbar.

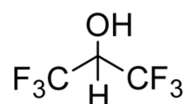


Abbildung 9: Strukturformel des HFIP-Moleküls.

Da die meisten Polymere in HFIP löslich sind, wird es als Lösungsmittel oder Laufmittel für die Chromatografie in der Polymersynthese und -analyse eingesetzt. In der organischen

Synthese findet HFIP bei Oxidationen mit H_2O_2 , wie Epoxidierung, Sulfoxidierung oder auch Bayer-Villiger-Oxidation Verwendung, da es eine aktivierende Wirkung auf das H_2O_2 und der Edukte durch Wasserstoffbrücken besitzt.^[93-95] Zusätzlich ist HFIP für viele andere Synthesen mit seiner großen Ionisierungskraft ein außergewöhnliches Lösungsmittel.^[92]

Bisher wurde HFIP als mögliches Lösungsmittel für die HMF-Synthese bzw. allgemein für Dehydrationsreaktionen noch nicht publiziert. Erste Ergebnisse im Vorfeld und im Verlauf dieser und anderer Arbeiten führten zu einem Patent.^[2]

Neben den positiven Eigenschaften besitzt HFIP aufgrund der Fluorierung ein gewisses Klimapotenzial. Es wirkt zwar nicht wie Fluorchlorkohlenwasserstoffe ozonschädigend, der Beitrag zum Treibhauseffekt ist allerdings etwa 200 mal stärker als von CO_2 .^[96] Deshalb taucht HFIP auch erstmals in der EU-Verordnung Nr. 517/2014 zur Reduktion der Emission von fluorierten Treibhausgasen auf.^[97] Das bedeutet, dass strengere gesetzliche Richtlinien zum Handel und zur Verwendung von HFIP gelten. Für einen industriellen Prozess muss deshalb sichergestellt werden, dass HFIP nicht in die Umwelt entweichen kann.

3.5 Reaktorsysteme

Während dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Reaktorsysteme für die Synthese von HMF und dessen Oxidation genutzt. Dabei handelt es sich um einen diskontinuierliches Rührkesselsystem (Satzreaktor) und ein kontinuierliches Festbettreaktorsystem, wobei letzterer nur für die HMF-Synthese zum Einsatz kam. Durch den kontinuierlichen Betrieb kommt im Gegensatz zum Satzreaktor durch die Verweilzeit τ ein zusätzlicher Betriebsparameter zum Tragen. Zusätzlich kann durch die Bodensteinzahl Bo die Charakteristik des Reaktors hinsichtlich der Rückervermischung bestimmt werden.

3.5.1 Verweilzeit

Der Festbettreaktor ist der gebräuchlichste Reaktortyp für eine kontinuierliche heterogen katalysierte Reaktion in fluiden Medien. Dabei durchströmt das Fluid im einfachsten Fall eine feste Katalysatorschüttung, die innerhalb des Reaktors fixiert ist, um einen Katalysatoraustrag zu verhindern.

Neben Temperatur, Fluid- und Festbettzusammensetzung ist die Verweilzeit der wichtigste Parameter für den Betrieb eines Festbettreaktors. Sie beschreibt die Zeit in der ein Volumenteil den Reaktor durchströmt hat. Im Idealfall ergibt sich die Verweilzeit aus dem

Quotienten des Volumenstroms \dot{V} und dem Reaktorvolumen V_R . Da es im realen Reaktor jedoch zu Rückvermischungen kommt, ergibt sich eine Altersverteilung der Verweilzeit – d. h. manche Volumenelemente durchströmen den Reaktor in einer längeren Zeit als andere. Die Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ gibt dabei an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Volumenelement zum Zeitpunkt t den Reaktor verlassen hat.

Zur Bestimmung der Verweilzeit wird dem Reaktor am Reaktoreingang durch eine Markierungssubstanz ein Signal wie z. B. Leitfähigkeit oder pH-Wert aufgezwungen und die Änderung dessen am Reaktorausgang gemessen und in einen Konzentrationsverlauf $c(t)$ umgerechnet.^[98] Der zeitliche Verlauf des Signals bildet die Antwortfunktion $C(t)$ des Reaktors. Wichtig ist, dass die Signalsubstanz keine Änderung der fluiddynamischen Eigenschaften des Stoffstroms hervorruft oder anderweitig mit dem Reaktor interagiert. Es existieren mehrere Möglichkeiten der Signalerzeugung, wovon die Puls- und Sprungfunktion am gebräuchlichsten sind. Bei einer Pulsfunktion wird nur eine bestimmte Menge Signalstoff eingegeben und das Signal bis zum Abklingen dessen aufgezeichnet, wobei die Eingabezeit kleiner als 1 % der Verweilzeit sein sollte.

Für die Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ ergibt sich:

$$E(t) = \frac{\dot{V}c(t)}{n_{\text{Eingabe}}} \quad (1)$$

$$\text{mit } n_{\text{Eingabe}} = \int_0^\infty \dot{V}c(t)dt \quad (2)$$

Bei der Sprungfunktion wird der Eingangsstrom komplett auf die Signalsubstanz umgeschaltet und das Messsignal bis zur Konstanz aufgezeichnet.

3.5.2 Bodensteinzahl

Mit Hilfe der Bodensteinzahl Bo kann ein kontinuierliches System dahingehend charakterisiert werden, ob es einem idealen kontinuierlichen Rührkessel ($Bo = 0$, totale Rückvermischung) oder einem idealen Strömungsrohr ($Bo = \infty$, keine Rückvermischung) ähnelt.^[98] In Abbildung 10 ist die Verweilzeitverteilung einer Antwortfunktion $C(\Theta)$ für verschiedene Bodensteinzahlen in Abhängigkeit der normierten Verweilzeit $\Theta = t/\tau$ aufgetragen.

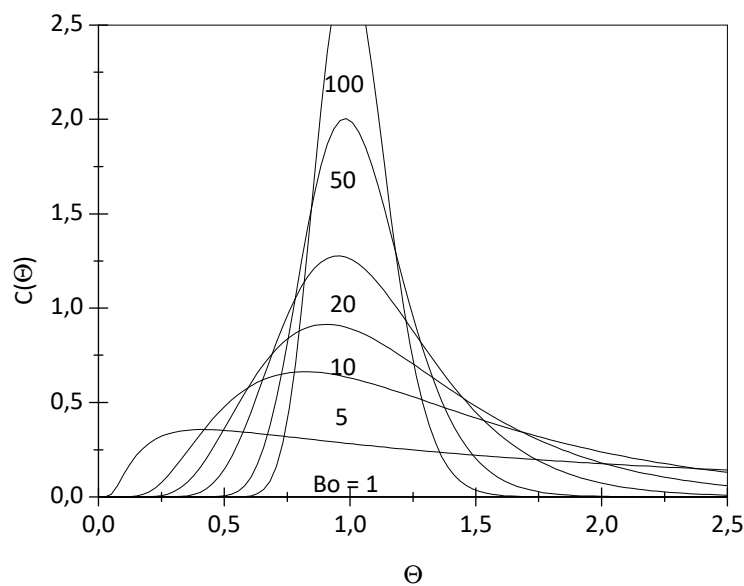


Abbildung 10: Verweilzeitverteilung mit verschiedener Bodensteinzahl.^[98]

Bei $Bo = 1$ existiert eine starke Rückvermischung, weshalb die Verweilzeitverteilung stark aufgefächert ist – es existieren Teilchen, die nur sehr kurz im System sind und Teilchen, die sehr lang im System sind. Deshalb werden für Strömungsreaktoren wesentlich höhere Bodensteinzahlen angestrebt, da sonst besonders bei sensiblen Reaktionen die Selektivität, Ausbeute und Umsatz stark beeinträchtigt werden. Bei $Bo = 100$ existiert nur eine geringe Rückvermischung, sodass die Verweilzeitverteilung nur gering um die mittlere Verweilzeit aufgefächert ist. Bei einer idealen Strömungsröhre mit $Bo = \infty$ hätten alle Teilchen die gleiche Verweilzeit $\Theta = 1$.

Die Berechnung von Bo richtet sich nach der Art des Strömungsreaktors, welcher in drei Systeme mit unterschiedlichen Randbedingungen des Dispersionsmodells eingeteilt werden kann (Abbildung 11).

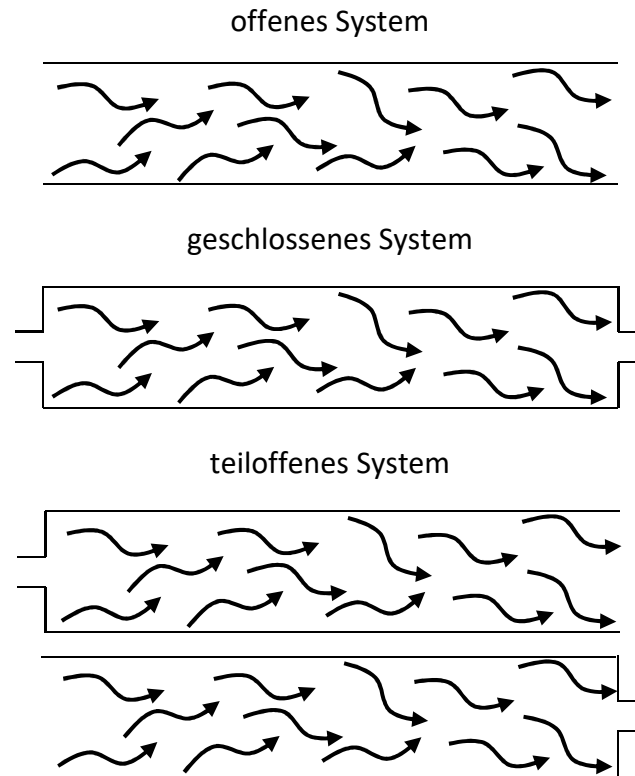


Abbildung 11: Dispersionsmodell für Strömungsreaktoren.^[11]

Da im geplanten Festbettreaktor für die HMF-Synthese am Reaktoreingang und am Reaktorausgang eine erhebliche Rohrquerschnittsveränderung stattfindet, wurde auf das Dispersionsmodell der geschlossenen Systems zurückgegriffen. Dabei berechnet sich Bo aus dem Zusammenhang zu Varianz σ^2 und quadratischen mittleren Verweilzeit τ^2 :

$$\frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{Bo} - \frac{2}{Bo^2} \cdot (1 - e^{-Bo}) \quad (3)$$

4 Experimentelles

4.1 verwendete Chemikalien

Sämtliche verwendete Chemikalien sind in Tabelle 4 aufgeführt und wurden bis auf die Ionenaustauscher für die HMF-Synthese ohne weitere Behandlung eingesetzt.

Die Ionenaustauscher wurden vor ihrem Einsatz mit Wasser gewaschen, bis die Waschlösung farblos war. Anschließend wurden sie bei 100 °C im Trockenschrank über Nacht getrocknet und gegebenenfalls erneut in Wasser gequollen.

Tabelle 4: Verwendete Chemikalien, bei Ionenaustauschern zusätzlich die Chargennummern.

Substanz	CAS	Hersteller/Lieferant (#Charge)	Reinheit
Aceton	67-64-1	Carl Roth, Th.Geyer	99,9 %
Acetonitril	75-05-8	Carl Roth, Th.Geyer	99,95 %
Amberlite IR120(H)	-	Alfa Asar (#10187000)	-
Amberlyst 15	-	Fluka (#BCBN5428V)	-
		Across Organics (#A0356377)	-
Amberlyst 16 wet	-	Fluka (#BCBK5787V)	-
Ameisensäure	64-18-6	Carl Roth	98 %
CeO ₂	1306-38-3	ChemPur	99,9 %
Dichlormethan	75-09-2	Carl Roth	99,8 %
DMFDC	4282-32-0	ChemPur	97 %
FDA	823-82-5	Sigma-Aldrich	97 %
FDCA	3238-40-2	CarboSynth	99,5 %
DFA III	81129-73-9	Nordzucker	reinst
FFCA	-	Sigma-Aldrich	97 %
Fructose	57-48-7	Carl Roth	99,5 %
Furfural	98-01-1	Sigma-Aldrich	99 %
H ₂ [PtCl ₆]	16941-12-1	TCI	-
HAuCl ₄	16961-25-4	ChemPur	99,95 %
HFCA	6338-41-6	CarboSynth	97 %
HFIP	920-66-1	Apollo Scientific, Flurochem/ ChemPur	99 %
HMF	67-47-0	Kalibration: Sigma-Aldrich	98 %
		HMF-Oxidation: Südzucker	>90 %

Weiterführung Tabelle 4

Substanz	CAS	Hersteller/Lieferant (#Charge)	Reinheit
Isopropanol	67-63-0	Carl Roth	99,5 %
Lävulinsäure	123-76-2	Merck	98 %
Lewatit K2420	-	Lanxess (#CHH10003 und # CHH10005)	-
Lewatit K2431	-	Lanxess (#CHH00051)	-
Lewatit K2620	-	Lanxess (#CHE00550)	-
Methanol	67-56-1	Carl Roth, Th.Geyer	99,95 %
methanolische HCl 3M	7647-01-0	Sigma-Aldrich	GC/MS-grade
NaOMe 25 Gew.-% in MeOH	124-41-4	Sigma-Aldrich	-
Phos-Cat1	-	Phosponics	-
Phos-Cat2	-	Phosponics	-
Phos-Cat3	-	Phosponics	-
Phos-Cat4	-	Phosponics	-
Wasser	7732-18-5	Merck Milipore Direct-Q 3 UV	18,2 MΩcm ⁻¹

4.2 HMF-Synthese und HMF-Oxidation

4.2.1 HMF-Synthese

4.2.1.1 Verwendete Reaktoren für die HMF-Synthese

Tabelle 5: Verwendete Reaktoren für die HMF-Synthese.

	Satzreaktor HMF	Festbettreaktor HMF
Reaktor	Parr 5524 ^a	l = 15 cm, ø = 0,75 cm
Volumen	160 ml	ca. 6 ml
max. Druck	250 bar	20 bar
max. Temperatur	250 °C	140 °C
Probenahme	via Probeschleife	HiTec Zang Autosam360
Controller	Parr 4848	Pumpe/Autosam via PC-Software
Pumpe	-	Knaur Smartline Pump 100, 10 ml/min Pumpenkopf
Heizung	Parr 5500	Klappofen HTM-Reetz LK 500-40-400-1
Rührer	Propellerrührer	-

^aReaktor, Rührer und Thermohülse sind zusätzlich mit Tantal beschichtet



Abbildung 12: 160 ml Satzreaktor für die HMF-Synthese.

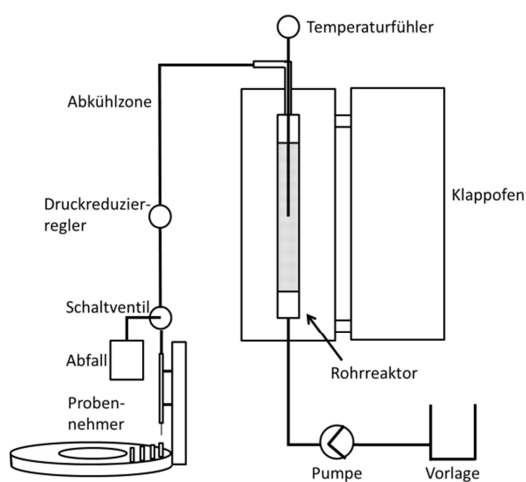


Abbildung 13: Festbettreaktoren für die HMF-Synthese.

4.2.1.2 HMF-Synthese im Satzreaktor

Im Standardversuch wurden 50 ml Reaktionslösung bestehend aus Fructose, Wasser und HFIP in den 160 ml Laborreaktor der Firma Parr gefüllt. Die Reaktionslösung besteht dabei aus 0,9 g Fructose (0,1 M) und 3,75-10 g Wasser (7,5-20 Vol.-%), die in in einem 50 ml Maßkolben vorgelegt und mit HFIP aufgefüllt wurde. Zu dieser Mischung wurden anschließend 0,45-1,8 g Katalysator (9-36 g/l) gegeben, der vorher mit Wasser gewaschen und bei 100 °C im Trockenschrank über Nacht getrocknet wurde. Anschließend wurde der

Reaktor geschlossen und mit 20 bar Stickstoff beaufschlagt. Der Reaktor wurde nun bis zur gewünschten Reaktionstemperatur hochgeheizt, wobei die Aufheizdauer im betrachteten Temperaturbereich von 80-110 °C bei 20 min lag. Das Erreichen der Reaktionstemperatur ist als Startzeitpunkt der Reaktion definiert und es wurde die erste Probe entnommen. Bei den Probenahmen wird erst ein Vorlauf abgenommen und dann die eigentliche Probe entnommen. Das entnommene Volumen von Vorlauf und Probe betrugen im Schnitt <1 ml.

Zusätzlich wurde eine Versuchsreihe mit gewaschenem, ungetrocknetem Katalysator wiederholt. Dabei konnte mit einer Trockenwaage der Wassergehalt des feuchten Katalysators auf 64 Gew.-% bestimmt werden. Die zugegebene Menge an Katalysator wurde auf die Trockenmasse bezogen und die enthaltene Menge Wasser auf den Gesamtwasseranteil angerechnet. Somit ergibt sich für eine Zielgröße von 22 g/l Katalysator und 15 Vol.-% Wasseranteil für 50 ml Reaktionslösung eine Einwaage von 3 g feuchtem Katalysator (61 g/l) und 5,6 g Wasser.

4.2.1.3 Synthese von HMF-Derivaten

Die Herstellung des HMF-HFIP-Ethers erfolgte auf analoge Weise zum HMF, wobei die Reaktionsmischung aus 0,6 g HMF (0,1 M, Südzucker >90 %), HFIP und 0,9 g trockenen Amberlyst 15 (18 g/l) als Katalysator bestand. Die Reaktionstemperatur betrug 100 °C und die Proben wurden mittels HPLC und GC-MS untersucht.

Die Herstellung von Bis(5-formyl-furfuryl)-ether erfolgte nach der Dissertation von Vlach.^[99] Hierfür wurden 2,5 g HMF (Südzucker >90 %) und einige Kristalle p-Toluolsulfonsäure in einen Rundkolben gegeben und an einen Rotationsverdampfer angeschlossen. Die Reaktion fand nun für 180 min bei 24 mbar und 40 °C Wasserbadtemperatur statt, wobei eine zähe, braune Masse entstand. Diese Masse ist schlecht in Wasser und wenig in HFIP löslich. Allerdings fiel bei der Probenpräparation der HFIP-Lösung für die HPLC im Verdünnungsschritt mit Wasser wieder ein Feststoff aus, wobei die filtrierte Lösung in der HPLC keine Signale erzeugte.

4.2.1.4 Inbetriebnahme des kontinuierlichen Festbettreaktors

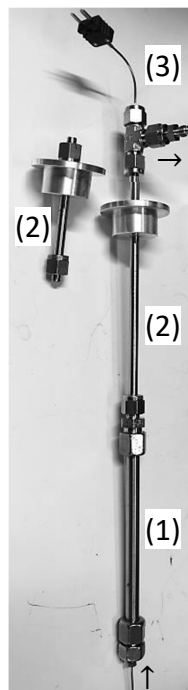


Abbildung 14: Rohrreaktor mit 15 cm Festbett (1), Reaktorführung (2) und Thermoelement (3). Der Reaktor wird von unten nach oben durchströmt.

Der eigentliche Rohrreaktor im Klappofen besteht aus 3 Teilen (Abbildung 14): dem Festbett (1), der Führung und Halterung (2) und dem ummantelten Thermoelement (3) welches bis in das Festbett (1) hineinragt. Der Reaktorzusammenbau erfolgt in drei Schritten. Zuerst werden (2) und (3) zusammengesteckt und etwas Glaswolle in das Verbindungsstück zwischen (1) und (2) gegeben. Nun wird das Rohr des Festbetts (3) an das Verbindungsstück angeschraubt und der in Wasser gequollene Ionenaustauscher in das Rohr eingefüllt. Dabei wird mit Hilfe von Druckluft das Festbett verdichtet und überschüssiges Wasser aus dem Reaktor ausgeblasen. Im letzten Schritt wird der Reaktor mit dem zweiten Verbindungsstück verschlossen und der gesamte Reaktor gewogen und die Differenz zum leeren Reaktor gebildet. Die daraus resultierende Masse an Ionenaustauscher lag im Bereich von 5 g, was einer Trockenmasse von 1,7 g Lewatit K2420 entspricht.

Anschließend wurde die Verweilzeit innerhalb des gesamten Reaktors bestimmt. Hierfür wurde durch den Festbettreaktor Wasser mit einem bestimmten \dot{V} gepumpt und auf 100 °C vorgeheizt. Danach wurde die Pumpe angehalten und ca. 0,5 ml verdünnter Schwefelsäure mit einem pH von 1-2 angesaugt, die als Markierungssubstanz dient.

Über die pH-Zeit-Funktion kann die Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ numerisch bestimmt und die mittlere Verweilzeit τ für einen bestimmten \dot{V} berechnet werden (→ Kapitel 3.5.1 Verweilzeit, Seite 20, exemplarische Berechnung → Kapitel 8.4 Mathematische Berechnungen, Seite 108). Aus der sich ergebenden τ - \dot{V} -Regressionskurve bei verschiedenen \dot{V} kann der reaktorspezifische Volumenstrom an der Pumpe für die gewünschte Verweilzeit eingestellt werden:

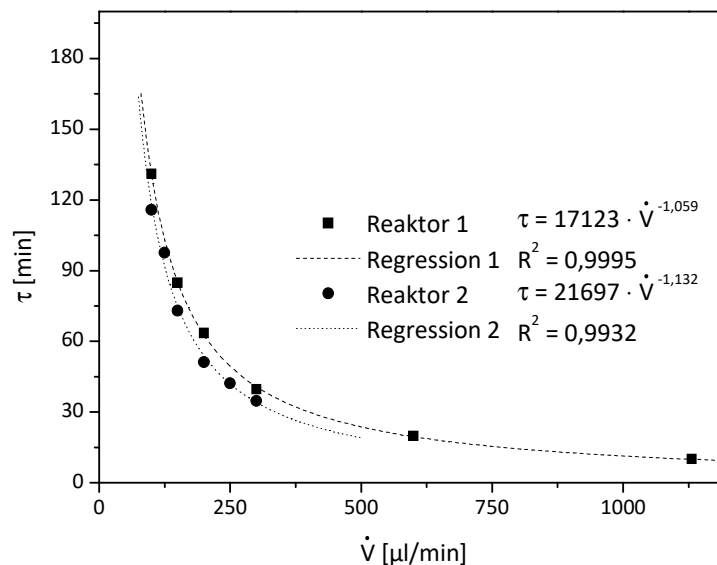


Abbildung 15: Reaktorspezifische τ - \dot{V} -Regressionskurven für die Festbettreaktoren 1 und 2.

Beide τ - \dot{V} -Regressionskurven können durch eine exponentielle Funktion beschrieben werden. Der Unterschied zwischen den beiden Reaktoren wird zum größten Teil durch die angeschlossenen HPLC-Pumpen bestimmt, die bei identisch eingestellter Förderrate unterschiedliche Volumenströme leisten. So fördert Pumpe 2 an Reaktor 2 etwas mehr als Pumpe 1 an Reaktor 1.

Zusätzlich wurde die Bodensteinzahl Bo bestimmt, um den Reaktoraufbau hinsichtlich seines Verweilzeitverhaltens zu charakterisieren (Berechnungsgrundlage → 3.5.2 Bodensteinzahl, Seite 21, exemplarische Berechnung → 8.4.2 Bodensteinzahl, Seite 109). Diese lagen in allen Fällen oberhalb der in der Literatur beschriebenen Grenze von $Bo = 7$, d. h. das Reaktorsystem verhält sich nicht wie ein Rührkessel, sondern eher wie ein Strömungsrohr.^[100]

Aufgrund des Reaktoraufbaus kann die mittlere Verweilzeit und Bodensteinzahl nur für das komplette Reaktorvolumen, d. h. ab Pumpenausgang bis zum Druckreduzierregler, bestimmt werden.

4.2.1.5 HMF-Synthese im kontinuierlichen Festbettreaktor

Zunächst wurde durch den Reaktor mit dem gewünschten Volumenstrom kontinuierlich Wasser gepumpt und auf Reaktionstemperatur aufgeheizt. Beim Erreichen der Reaktionstemperatur fand ein Wechsel auf die Reaktionslösung bestehend aus Fructose, Wasser und HFIP statt (Reaktionslösung wie beim Satzreaktor). Nach der dreifachen mittleren Verweilzeit nahm der Probesammler automatisch nacheinander drei Proben und es wurde auf einen anderen Volumenstrom umgeschaltet.

Um eine mögliche Regenerierung des Festbetts zu testen, wurde bei Betriebstemperatur nach einem Versuch für 1 h 0,1 M H_2SO_4 durch den Reaktor gepumpt. Danach wurde wieder auf die Reaktionslösung umgeschaltet und der gleiche Versuch wiederholt.

4.2.1.6 Recycling des HFIPs

Nicht mehr benötigte HFIP-Lösungen wurden gesammelt und das HFIP unter reduziertem Druck bei 190 mbar und 40 °C abdestilliert. Das so gewonnene HFIP wurde nochmals über eine 0,5 m lange Füllkörperkolonne bei Atmosphärendruck feindestilliert (Sdp.: 58-59 °C) und die Reinheit via GC und HPLC und der Wassergehalt des HFIPs mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt. Eine weitere wesentlich kleinere HFIP-Fraktion wurde im Bereich von 190-100 mbar gewonnen, die größere Mengen Wasser und Furfural enthielt. Das enthaltene HFIP dieser Fraktion konnte durch erneute Destillation bei 190 mbar und 40 °C abgetrennt werden.

4.2.2 HMF-Oxidation

4.2.2.1 Verwendete Reaktoren für die HMF-Oxidation

Tabelle 6: Verwendete Reaktoren für die HMF-Oxidation.

	ohne pH-Kontrolle	mit pH-Kontrolle
Hersteller	Parr Instrument Company	Eigenbau
Volumen	300 ml	600 ml
max. Druck	250 bar	8 bar
max. Temperatur	250 °C	100 °C
Heizung	Parr 5500	Lauda EcoLine 011
Controller	Parr 4848	-
Rührung	Parr 5500	IKA RW16 basic
pH-Kontrolle	ohne	SI Analytics SL 80-120pH CFG Prominent-Dulcometer PHD Kern Waage PLS 4000-2
Rührer	selbstansaugender Impeller-Begasungsrührer aus PEEK	

Beide Reaktoren bestehen aus Edelstahl und sind ähnlich dem HMF-Synthesereaktor aufgebaut, nur dass diese etwas größer dimensioniert sind und zusätzliche Anschlüsse für Sauerstoff bzw. die pH-Elektrode aufweisen. Im Gegensatz zum HMF-Synthesereaktor sind die Reaktoren nicht tantalisiert, da diese Beschichtung nicht basenstabil ist.

4.2.2.2 Herstellung des Katalysators

Die Herstellung des Katalysators nach der Nassimprägnierungsmethode beruht auf vorherigen Arbeiten am Institut.^[4] Dafür wurden 60 g CeO_2 in 300 ml Wasser in einem Doppelwandgefäß suspendiert und auf 80 °C erwärmt. Für die Herstellung des 0,1 %igen Katalysators wird eine Lösung aus 300 ml Wasser, 10,8 ml wässrige HAuCl_4 -Lösung ($c_{\text{Au}} = 5 \text{ g/l}$) und - bei Bedarf - 1,5 ml wässrige $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ -Lösung ($c_{\text{Pt}} = 4 \text{ g/l}$) hinzugegeben und für 45 min stark gerührt. Anschließend wird langsam eine Lösung aus 0,8 g NaBH_4 in 10 ml Wasser hinzugegeben und weiter gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Anschließend wird der fertige Katalysator über eine G4-Glasfritte filtriert, mit Wasser chloridfrei gewaschen (gegen AgNO_3 -Lösung getestet) und bei 56 °C über Nacht im Trockenschrank getrocknet.

4.2.2.3 Oxidation von HMF zu FDCA in Wasser

Die HMF-Oxidation wurde in zwei verschiedenen Reaktoren durchgeführt. Für die Oxidation wurde eine Lösung aus HMF (0,1 M, Südzucker, Reinheit >90 %) in Wasser im Reaktor vorgelegt und die Nullprobe entnommen. Danach wurde 0,2-0,4 M Base in fester Form (NaOH oder Na₂CO₃) hinzugegeben und die Lösung gerührt, bis sich alles aufgelöst hat. Dabei erfolgte im Reaktor ohne pH-Kontrolle die Zugabe von der kompletten Base, die für die Reaktion nötig ist und im Falle des Reaktors mit pH-Kontrolle nur die Menge Base, die für den betrachteten pH-Wert nötig ist. Anschließend wurde 40 g/l Katalysator hinzugegeben und der Reaktor verschlossen.

Im Reaktor ohne pH-Kontrolle wurde nun mit O₂ gespült und ein Druck von 20 bar eingestellt und die O₂-Zufuhr geschlossen. Anschließend wurde die Rührung (1.200 rpm) und Heizung eingeschaltet und der Reaktor auf Reaktionstemperatur gebracht. Dabei wurde der Startpunkt beim Erreichen der Reaktionstemperatur nach etwa 15 min festgelegt. Da in der Aufheizphase das HMF oft schon komplett umgesetzt wurde, wurde zusätzlich das Verhalten während der Aufheizphase untersucht, indem alle 10 °C Temperaturänderung eine Probe entnommen wurde.

Bei dem Reaktor mit pH-Kontrolle wurde nach der Spülung mit O₂ ein Druck von 8 bar eingestellt, die O₂-Versorgung allerdings nicht abgestellt. Die Rührung der Reaktionslösung erfolgte wieder bei 1.200 rpm, die Temperierung des Reaktors über ein Heizbad, welches schon vor der Reaktion auf Reaktionstemperatur gebracht worden ist. Die pH-Reglung erfolgte ab Erreichen der Reaktionstemperatur mit einer 6 M NaOH-Lösung.

Bei beiden Reaktoren wurden über den gesamten Versuchszeitraum in verschiedenen Abständen Proben entnommen, die anschließend über ein 0,45 µm-Spritzenfilter filtriert und für die HPLC-Analyse verdünnt wurden. Für die Auswertung wurde im pH-kontrollierten Reaktor der Verdünnungseffekt der zudosierten NaOH-Lösung mit einberechnet.

4.2.2.4 Oxidation von HMF zu FDCA im nichtwässrigen Medium

Die Oxidation im nichtwässrigen Medium erfolgte im Reaktor ohne pH-Kontrolle. Die Oxidation in HFIP wurde analog zu der in Wasser durchgeführt. Da eine HFIP-Lösung direkt aus der Synthese maximal 20 Vol.-% Wasser enthält, wurde diese Wasserkonzentration für die Oxidation in HFIP eingesetzt. Nach der Oxidation wurde der Katalysator zusätzlich mit verdünnter NaOH-Lösung gewaschen und die Menge an FDCA in der Waschlösung ermittelt.

Die Oxidation in Methanol direkt zu 2,5-Dimethylfurancarbonsäure (DMFDC) erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^[86] Hierfür wurden 3,95 g HMF in 100 ml Methanol gelöst und die Nullprobe für die GC/MS entnommen. Anschließend wurden 553 µl NaOMe (25 Gew.-% in MeOH) und 11,8 g 0,1 %iger Au/CeO₂-Katalysator hinzugegeben, der Reaktor verschlossen, mit Sauerstoff auf 20 bar beschickt und auf 130 °C erhitzt. Alle genommen Proben wurden 1:100 mit Acetonitril verdünnt und mittels GC/MS quantifiziert.

4.3 Analytik

4.3.1 HPLC

Alle Proben wurden vor der Analyse mindestens 1:10 mit Wasser verdünnt. Dabei wurde mittels Pipette 100 µl Probe in 900 µl Wasser gegeben. Höhere Verdünnungen wurden mehrstufig ausgeführt, so dass stets 100 µl Probe in der ersten Verdünnungsstufe eingesetzt wurde.

Die Proben wurden an zwei verschiedenen HPLC-Systemen vermessen (→ Kapitel 8 Anhang, Seite 107). Eine Überprüfung mit denselben Proben brachte auf beiden Systemen dasselbe Ergebnis, weshalb beide Systeme als identisch betrachtet werden können. Da System 3 eine kürzere Chromatographiesäule aufwies, verkürzte sich die Analysezeit von 40 min auf 15 min und wurde deshalb überwiegend genutzt.

Die Chromatogramme wurden standardmäßig über die Peakhöhe ausgewertet, da es vor allem bei System 3 im vorderen Bereich des Chromatogramms zu Peaküberlagerungen von Fructose mit Fructosederviaten im Reaktionsverlauf kam. Ein Vergleich zwischen der Auswertung über die Peakhöhe und Peakfläche lieferte bei nicht überlagerten Peaks dasselbe Ergebnis, weshalb beide Methoden äquivalent sind. Allerdings trifft das nur zu, wenn die Peaks symmetrisch sind, da bei unsymmetrischen Peaks die Peakhöhe abnimmt, ohne dass die Peakfläche gleichermaßen beeinflusst wird. Deshalb wurde jedes Chromatogramm einzeln überprüft und ggf. die Methodik angepasst.

Zur Kalibrierung der Systeme wurde ein Multikomponenten-Standard hergestellt. Dieser bestand aus einer definierten Menge der analysenreinen Substanzen Fructose, HMF, AS, LS und Furfural. Für die Analyse der Oxidationsprodukte von HMF kam zusätzlich ein Standard bestehend aus FDCA und HFCA zum Einsatz. Da sowohl AS als auch FDCA bei den eingestellten Bedingungen die gleiche Retentionszeit aufweisen, kann in der betreffenden Probe FDCA über den UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 210 und 285 nm quantifiziert

werden, da AS in dem Bereich kein Signal erzeugt. AS lässt sich in diesen Fällen nicht direkt quantifizieren, kann aber grob über den Anteil des FDCA's rückgerechnet werden. Von allen Standards wurden Kalibrierreihen mit verschiedenen Verdünnungen erstellt und hieraus Kalibriergeraden ermittelt.

Bei einer Routinemessung wird als Kontrolle immer ein Standard mitgemessen, um gerätespezifische Fehler zu verfolgen, bzw. auszuschließen.

Die relativen Konzentrationen eines Produkts bzw. Edukts C_A wurden bezogen auf die Konzentration des Produkts bzw. Edukts $c_{A,t}$ zum Zeitpunkt t und des Edukts c_0 in der Nullprobe berechnet:

$$C_A = \frac{c_{A,t}}{c_0} \cdot 100 \% \quad (4)$$

Dabei ist C_A mit der Ausbeute A des jeweiligen Produkts und $100 \% - C_A$ dem Umsatz U des jeweiligen Edukts gleichzusetzen und wird in dieser Arbeit synonym verwendet. Die Selektivität S ergibt sich aus dem Quotienten von A und U . Die (Kohlenstoff-)Bilanz ergibt sich aus der quantifizierbaren Menge Kohlenstoff im Endprodukt im Verhältnis zur eingesetzten Menge. So trägt Fructose, HMF, FCA und FDCA sechs, LS fünf und AS ein Kohlenstoffatom(e) zur Gesamtbilanz bei.

Die Nullprobe wurde bei der HMF-Synthese aus der eingesetzten Fructoselösung und bei der HMF-Oxidation aus der eingesetzten HMF-Lösung entnommen, bevor Katalysator bzw. Katalysator und Base zugegeben wurde.

4.3.2 GC/MS

Ausgewählte Proben wurden teilweise mit dem Gaschromatografen mit angeschlossenem Massenspektrometer analysiert. Hierfür wurden 100 µl Probe mit 900 µl Acetonitril verdünnt. Der Einsatz der GC/MS erfolgte hauptsächlich für qualitative Analysen, im Fall von DMFDC erfolgte die Quantifizierung über eine Einpunktkalibrierung mit einem externen Standard. Die quantitative Auswertung erfolgte analog zur Auswertung mittels HPLC.

4.3.3 Karl-Fischer-Analytik

Für die Karl-Fischer-Analytik wurden dreifach je ca. 20 mg Probe im Analysator (Schott Instruments Titroline alpha plus und SI Analytics TA10 plus) vermessen. Dabei wurden als

Titranzen Roti®hydroquat T2 und S von Carl Roth genutzt. Eine Fehlbestimmung durch die ggf. enthaltenen Aldehydverbindungen (HMF und Furfural) wurde nicht beobachtet bzw. liegen innerhalb der Fehlertoleranzen der Dreifachbestimmung.

5 Resultate und Diskussion

5.1 HMF-Synthese

Ziel dieser Arbeit ist es, das einphasige System HFIP/Wasser/Ionenaustauscher hinsichtlich seiner Eignung für die Fructosedehydratation zu untersuchen. Des Weiteren soll geprüft werden, ob mit diesem System ein kontinuierliches Reaktionssystem etabliert werden kann, um HMF für die Oxidation zu FDCA zu gewinnen.

Zu Beginn der Arbeit wurde während der Forschung von Teevs am Zweiphasensystem Wasser/HFIP/Elektrolyt für die HMF-Synthese aus Fructose festgestellt, dass auch eine einphasige HMF-Synthese mit HFIP und dem heterogenem Katalysator Amberlyst 15 möglich ist.^[3] Darauf aufbauend wurde dieses System näher untersucht, weitere mögliche Katalysatoren ausgewählt und anhand dieser Ergebnisse ein kontinuierliches Reaktionssystem etabliert.

Dabei zeigte sich, dass die Reaktion nur bei niedrigen Wassergehalten um die 15 Vol.-% zufriedenstellend funktioniert. Als Einsatzkonzentration wurde eine etwa 10 Gew.-% wässrige Fructoselösung festgelegt. Durch den hohen Zusatz von HFIP reduziert sich der Gesamtgehalt von Fructose in der Lösung merklich, sodass mit einer Fructosekonzentration von 18 g/l (100 mM) in der fertigen HFIP-Lösung gearbeitet wurde.

5.1.1 Satzreaktor

Die Synthese von HMF im einphasigen HFIP-System erfolgte in Vorversuchen zunächst nur mit Amberlyst 15 als Katalysator. Um einen Vergleich zwischen anderen Katalysatoren zu ermöglichen, wurde eine Screening mit 8 weiteren Katalysatoren durchgeführt. Anschließend wurde der passendste Katalysator für eine weitere Optimierung der Betriebsparameter für eine möglichst hohe HMF-Ausbeute ausgewählt.

5.1.1.1 Allgemeiner Reaktionsverlauf und Auswertung der Chromatogramme

Als Reaktionsstart wurde der Zeitpunkt des Erreichens der Reaktionstemperatur nach 20 min definiert, da weder eine schnellere Aufheizung des Reaktors, noch eine definierte Fructosezugabe bei Reaktionstemperatur in den Reaktor hinreichend genau möglich war. Da Fructose allerdings schnell abreagiert, ist der größte Teil der Fructose schon während dieser

Aufheizzeit aufgebraucht, weshalb in allen folgenden Diagrammen am Reaktionsstartpunkt bei 0 min ein hoher Fructoseumsatz zu verzeichnen ist.

In Abbildung 16 ist ein Beispielchromatogramm von einer Probe kurz nach Versuchsstart. Dabei weist Fructose eine Retentionszeit t_R von 9 min und das Produkt HMF eine von 27,5 min auf. Des Weiteren bilden sich während der Reaktion die Nebenprodukte Ameisensäure (AS, $t_R = 12,8$ min) und Lävulinsäure (LS, $t_R = 14,6$ min), im späteren Verlauf zusätzlich noch sehr kleine Mengen Furfural ($t_R = 41$ min). Dabei stammt das Furfural aus der Zersetzung von HMF, was in einem Versuch bestätigt wurde, bei dem statt Fructose HMF vorgelegt und ebenfalls die geringfügige Generierung von Furfural beobachtet wurde. Dieser Zersetzungsweg wurde zwar bisher noch nicht in der Literatur beschrieben, allerdings sind die gebildeten Mengen an Furfural ($C_{\text{Furfural}} < 1\%$) auch sehr niedrig und haben kaum Einfluss auf die Kohlenstoffbilanz, weshalb dieser Sachverhalt nicht näher betrachtet wurde.

Außerdem kam es zur Bildung von verschiedenen Difructoseanhydriden (DFA, $t_R = 6-8$ min), welche sich aber im Reaktionsverlauf wieder abbauen. Diese Beobachtung wurde bereits in anderen Arbeiten gemacht und festgestellt, dass DFA ebenfalls zu HMF reagiert.^[101, 102]

Da im Chromatogramm mehrere Peaks auf verschiedene DFAs hindeuteten, aber nur DFA III für die Quantifizierung zugänglich ist, lässt sich der Anteil an Gesamt-DFA grob über den Vergleich der Peakflächen im RI abschätzen. Er lag bei den ersten zwei Proben (0 und 15 min) in einer relevanten Größenordnung von etwa 15 % Fructoseäquivalenten. Dieser Sachverhalt macht sich in der Bilanzierung bemerkbar. So ist die Bilanz bei der ersten Probe von Fructose, HMF und Ameisen- und Lävulinsäure in einem Standardversuch bei etwa 75-80 %. Wenn DFA mit einbezogen wird, steigert sich diese auf 90-95 % und ist somit dafür verantwortlich, dass der Fructoseumsatz schon kurz nach Reaktionsstart höher ist, als die Bildung von HMF, LS und AS vermuten lassen. Im weiteren Reaktionsverlauf verschwindet DFA wieder gänzlich und die Bilanz pendelt sich wieder auf 75-80 % ein, was auf die Bildung von Huminen zurückzuführen ist, die sich analytisch nicht quantifizieren ließen.

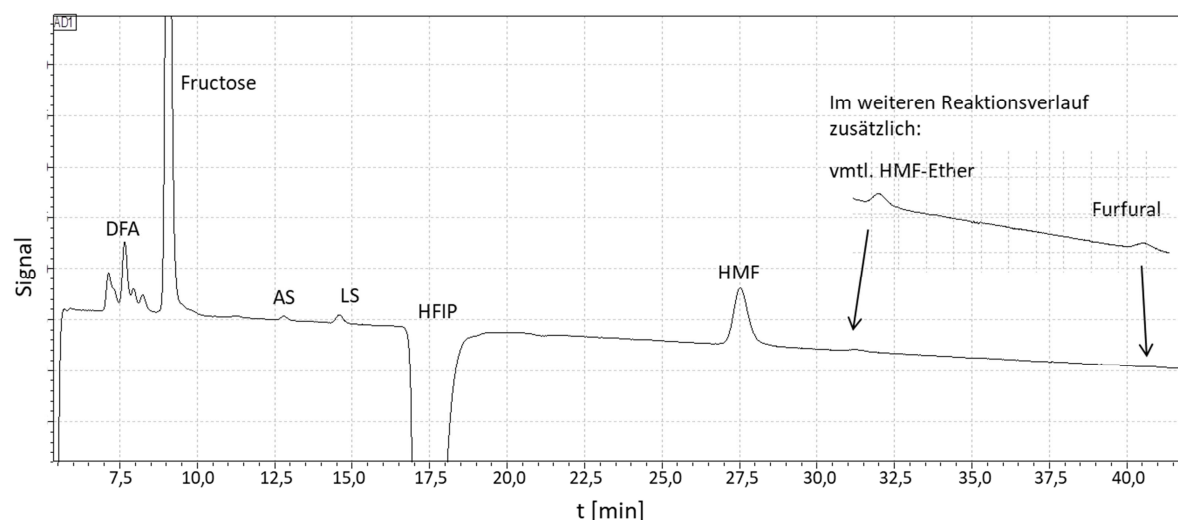


Abbildung 16: Chromatogramm RI-Detektor erste Probe nach 20 min Aufheizzeit aus Standardversuch (100 °C, 0,1 M Fructose, 15 vol.-% Wasser, 20 min Aufheizzeit, 18 g/l Lewatit K2420).

Zusätzlich entsteht im späteren Reaktionsverlauf geringfügig eine Verbindung bei $t_R = 31$ min, dessen Peakfläche mit der des HMF-Peaks in Zusammenhang steht. Die Peakfläche dieser Verbindung ändert sich mit der von HMF gleichermaßen, wobei der Flächeninhalt nie größer als 5 % vom HMF-Peak ist. Ebenfalls ist diese Verbindung gleichermaßen UV-aktiv und kann bei 210 nm nachgewiesen werden. Als mögliche Verbindungen wurden Bis(5-formyl-furfuryl)-ether und HFIP-HMF-Ether untersucht. Ersterer wurde nach einer bestehenden Vorschrift selbst hergestellt und eine wässrige Lösung in der HPLC vermessen.^[99] Allerdings zeigte sich, dass dieser nur sehr schwer wasserlöslich ist und kein Signal in der HPLC an betreffender Stelle ergab. Deshalb ist nicht davon auszugehen, dass diese Verbindung während der HMF-Synthese entsteht.

Es wurde untersucht, ob sich der HFIP-HMF-Ether herstellen lässt, indem eine 0,1 M HMF-Lösung in HFIP mit 18 g/l Amberlyst 15 versetzt und auf 100 °C erhitzt wurde. Die MS-Spektren (→ Anhang Abbildung 56 bis Abbildung 59, Seite 104-106) der Proben, die über ein GC/MS bestimmt wurden, deuten auf die Entstehung sowohl des HFIP-HMF-Ethers (m/z 276), als auch des Bis(5-formyl-furfuryl)-ethers (m/z 234) hin, wobei letztere im Reaktionsverlauf wieder verschwindet. Die Analyse der Proben mittels HPLC ergaben einen breiten Peak im Bereich des bisher unbestimmten Peaks im Standardversuch (Abbildung 17).

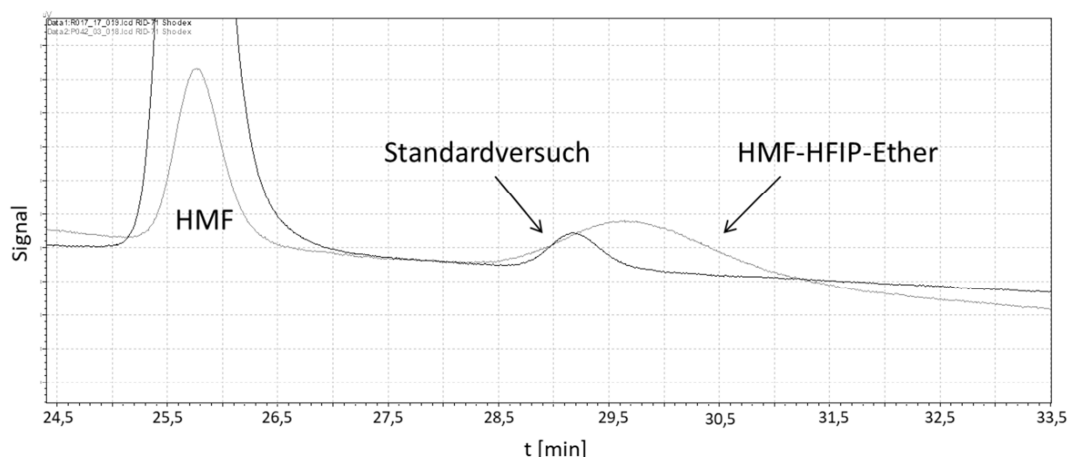


Abbildung 17: Vergleich unbekannter Peak: Standardversuch und Synthese von HMF-HFIP-Ether (100 °C, 0,1 M Fructose bzw. HMF, 15 vol.-% Wasser bzw. 0 vol.-% Wasser, 20 min Aufheizzeit, 18 g/l Lewatit K2420 bzw. Amberlyst 15). Im Vergleich zur Abbildung 16 sind die Peaks leicht verschoben, was sich aus der Alterung der Chromatographiesäule ergibt. Auf die Peakintensitäten hatte diese Alterung aber keinen Einfluss.

Da im Chromatogramm keine weiteren Peaks auftraten, bzw. kein Peak während der Reaktion verschwand, wird davon ausgegangen, dass dieses Signal vom HMF-HFIP-Ether verursacht wird.

In dieser Arbeit wird auf diese Nebenprodukte nicht weiter eingegangen, da der Fokus auf der Optimierung der HMF-Synthese bzw. dessen Oxidation lag. Für weiterführende Forschung wird daher empfohlen, eine chromatografische Trennung der Einzelkomponenten mit anschließender umfassenden Strukturaufklärung mit gängigen Analysemethoden (NMR, MS, IR etc.) durchzuführen, um zu klären, ob sich wirklich ein HMF-HFIP-Ether bildet.

5.1.1.2 Katalysatorscreening

Es wurden insgesamt 9 verschiedene saure Katalysatoren bei 100 °C und 110 °C auf ihren Fructoseumsatz, HMF-Ausbeute und –Selektivität getestet (100 °C Abbildung 18 und 110 °C Abbildung 19).

Die Katalysatoren lassen sich in 3 Gruppen einteilen: Amberlyst und Lewatit sind makroporöse Polystyrolharze, Amberlite ist ein Gelharz. Die saure funktionelle Gruppe ist stets Phenylsulfonsäure, sodass die Unterschiede zwischen den Harzen durch den Grad und die Art der Quervernetzung entstehen. Zusätzlich wurde als dritte Gruppe die Phos-Cats ausgewählt, die eine Silicamatrix als Träger aufweisen und bei der sich nur der Spacer zwischen Sulfonsäuregruppe und Matrix unterscheidet. Dabei besitzt Phos-Cat2 $-(CH_2)_2-$, Phos-Cat3 Phenyl und Phos-Cat4 $-(CH_2)_n-$ als Spacer (sonstige Eigenschaften, wie Säurekapazität, Porengröße etc. → Anhang Tabelle 8, Seite 106).

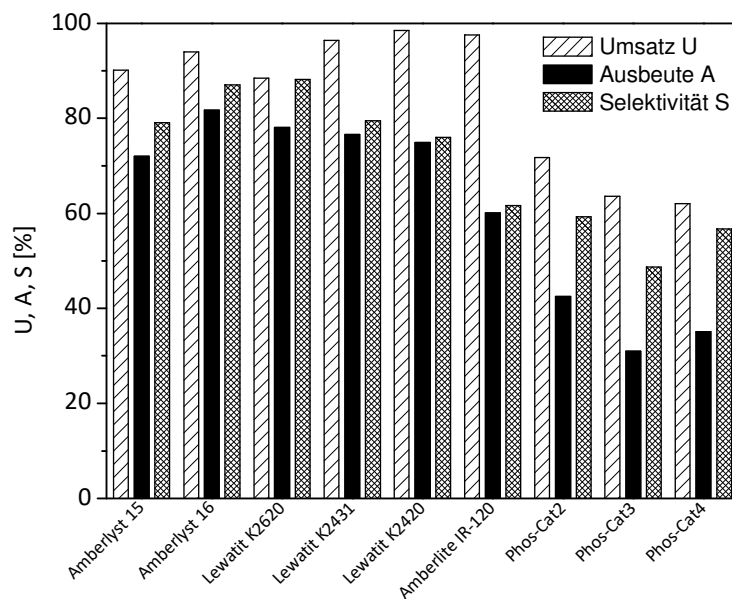


Abbildung 18: Katalysatorscreening (100 °C, 90 min Reaktionszeit, 0,1 M Fructose, 15 Vol.-% H₂O, 18 g/l Katalysator).

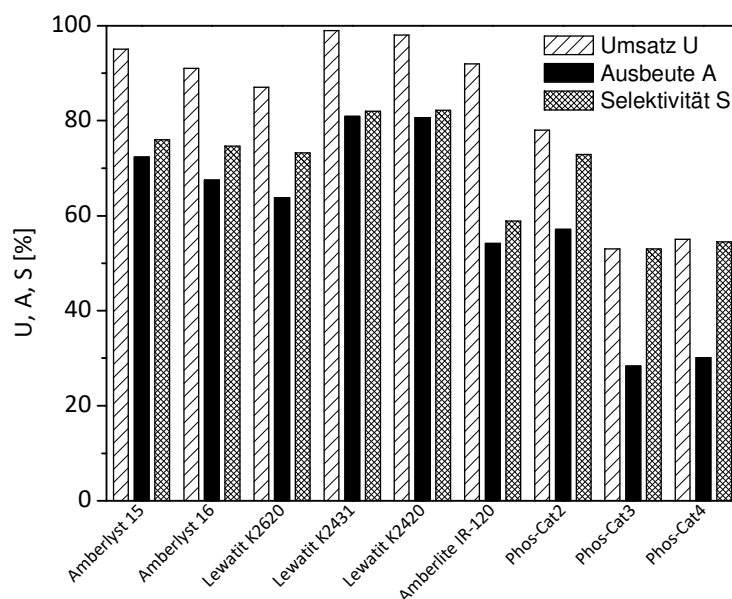


Abbildung 19: Katalysatorscreening (110 °C, 30 min Reaktionszeit, 0,1 M Fructose, 15 Vol.-% H₂O, 18 g/l Katalysator).

Prinzipiell konnten alle getesteten Katalysatoren im Vergleich zur Literatur sehr hohe HMF-Ausbeuten generieren, allerdings unterscheiden sich diese zum Teil erheblich. Von den 3 getesteten Katalysatorgruppen Polystyrolharz, Gelharz und Silica wiesen erstere die höchsten HMF-Ausbeuten und Selektivitäten in der vorgegebenen Zeit auf. Dabei unterscheiden sich generell die Katalysatoren innerhalb einer Gruppe wesentlich weniger voneinander, als die Gruppen untereinander.

Des Weiteren zeigt sich, dass die Katalysatoren unterschiedlich auf eine Temperaturerhöhung von 100 °C auf 110 °C reagieren. So bleibt bei Amberlyst 15 die HMF-Ausbeute bei etwa 73 %, wohingegen die Ausbeute bei Lewatit K2420 von 75 % bei 100 °C auf 80 % bei 110 °C gesteigert werden kann. Bei Amberlyst 16 ist hingegen ein gegenteiliger Effekt bemerkbar, hier sank die Ausbeute von 82 % bei 100 °C auf unter 70 % bei 110 °C.

Letztendlich erreichen Amberlyst 16, Lewatit K2431 und K2420 Ausbeuten von über 80 %. Da Lewatit K2420 laut Herstellerangaben die höchste Thermostabilität aufweist (→ Anhang Tabelle 8, Seite 106), wurde dieser für weitere Versuche eingesetzt.

Im Vergleich zur bekannten Literatur wurden mit den Ionenaustauschern sehr hohe Ausbeuten erzielt, die sonst nur in Lösungsmittelsystemen mit hochsiedenden DMSO, DMF oder Sulfolan möglich wären.^[21] In weniger schwierig abtrennbaren Alkoholen wie Methanol oder Ethanol wurden nur maximale Ausbeuten von 77 % des jeweiligen Ethers erzielt.

Der gelharzbasierte Amberlite IR-120 zeigt sowohl bei 100 °C, als auch bei 110 °C eine wesentlich niedrigere HMF-Ausbeute von <60 %. Ein Grund dafür kann die schlechtere Verfügbarkeit von Säuregruppen für Fructose darstellen, da gelbasierte Ionenaustauscher prinzipiell kleinere Poren aufweisen als makroporöse Ionenaustauscher. Dieser Zusammenhang wurde bereits bei der Fructosedehydratation in ILs mit verschiedenen Ionenaustauschern festgestellt.^[103]

Die Silica-basierten Katalysatoren zeigten die schlechtesten Ergebnisse, sowohl bei 100 °C als auch bei 110 °C. Die geringere Aktivität kann durch eine 4fach geringere Säurekapazität im Vergleich zu den anderen Katalysatoren erklärt werden. Dabei spielt die Art des Spacers für die katalytische Aktivität eine Rolle, da mit dem Ethyl-Spacer von Phos-Cat2 bei 110 °C eine hohen Selektivität zu HMF von 73 % erreicht wurde, die im vergleichbaren Bereich der anderen Katalysatoren liegt. Mit den Aryl- und Alkyl-Spacern von Phos-Cat3 und 4 betrugen die Selektivitäten nur ca. 50 %. Im weiteren Verlauf der Reaktion nimmt die Selektivität mit Phos-Cat2 sogar zu, sodass nach 120 min Vollumsatz der Fructose eine HMF-Ausbeute von 79 % erreicht wird.

Die höhere katalytische Aktivität von Phos-Cat2 könnte mit zwei verschiedenen Gründen zusammenhängen. Zum einen weist Ethylsulfonsäure von Phos-Cat2 eine höhere Polarität und damit Azidität als die partiell vorhandene Butylsulfonsäure von Phos-Cat4 auf. Zum anderen zeigten sich bei Phos-Cat3, der eine noch azidere Phenylsulfonsäuregruppe

aufweist, Zersetzungserscheinungen in Form von phenolischem Geruch der Reaktionslösung, die die katalytische Aktivität mindern.

Zusätzlich konnte eine optische Veränderung der Katalysatorpartikel von weiß-glänzend zu braun-schwarz beobachtet werden, die mit einer Schrumpfung der Partikelgröße einherging. Da deshalb nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Verknüpfung der funktionellen Gruppe mit Silica auch bei den anderen Phos-Cats nicht HFIP-beständig ist, wurde diese Art von Katalysatoren nicht weiter betrachtet.

5.1.1.3 Einfluss der Katalysatorkonzentration

Die Synthese von HMF im HFIP-Wasser-System wurde nun mit dem ausgewählten Katalysator Lewatit K2420 wiederholt durchgeführt und dabei die Betriebsparameter geändert.

Zunächst wurde der Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die HMF-Ausbeute untersucht, wobei die vorherigen Versuchsbedingungen bei 110 °C beibehalten wurden (Abbildung 20).

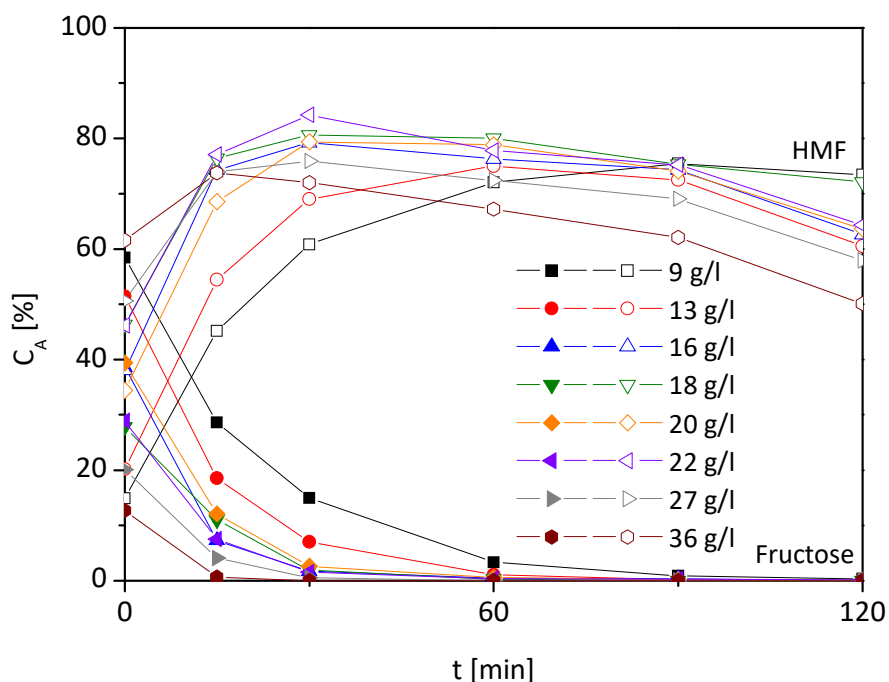


Abbildung 20: Einfluss Katalysatorkonzentration auf die HMF-Ausbeute und den Fructose-Umsatz (110 °C, 0,1 M Fructose, 15 Vol.-% H₂O, 20 min Aufheizzeit).

Die Katalysatorkonzentration wurde im Bereich von 9-36 g/l variiert, was einem Fructose:Katalysator-Verhältnis von 2:1-1:2 $\frac{g_{\text{Fructose}}}{g_{\text{Katalysator}}}$ bzw. $\frac{n_{\text{Fructose}}}{n_{\text{H}^+}}$ entspricht.

Bei allen Katalysatorkonzentrationen wird die Fructose innerhalb der ersten 60-90 min rasch verbraucht und HMF gebildet. Dabei ist zu bemerken, dass bei der ersten Probe nach 20 min Aufheizzeit (definierter Reaktionsstart, 0 min) bereits ein erheblicher Teil der Fructose umgesetzt ist und sich ebenfalls schon HMF gebildet hat. Dabei ist der Umsatz von Fructose bzw. die Ausbeute von HMF umso höher, je höher die Katalysatorkonzentration ist.

Im weiteren Reaktionsverlauf nimmt die Fructosekonzentration C_{Fructose} weiter ab, wobei mit 9 g/l Katalysator nach etwa 90 min Vollumsatz erreicht wird, mit >20 g/l ist dieser bereits nach 30 min erreicht.

Bei der HMF-Bildung ist dieser Trend ebenfalls sichtbar, so verkürzt sich die Reaktionszeit zur maximalen HMF-Ausbeute von 90 min mit 9 g/l Katalysator auf 30 min bei ≥ 16 g/l Katalysator. Da der Katalysator wegen seines sauren Charakters auch am Abbau des HMFs beteiligt ist, steigert sich ebenfalls die HMF-Abbaugeschwindigkeit mit Erhöhung der Katalysatorkonzentration. Dieses Zusammenspiel bewirkt, dass ein Optimum der Katalysatorkonzentration durchschritten wird, was besser durch eine andere Darstellungsweise auf Abbildung 21 sichtbar wird.

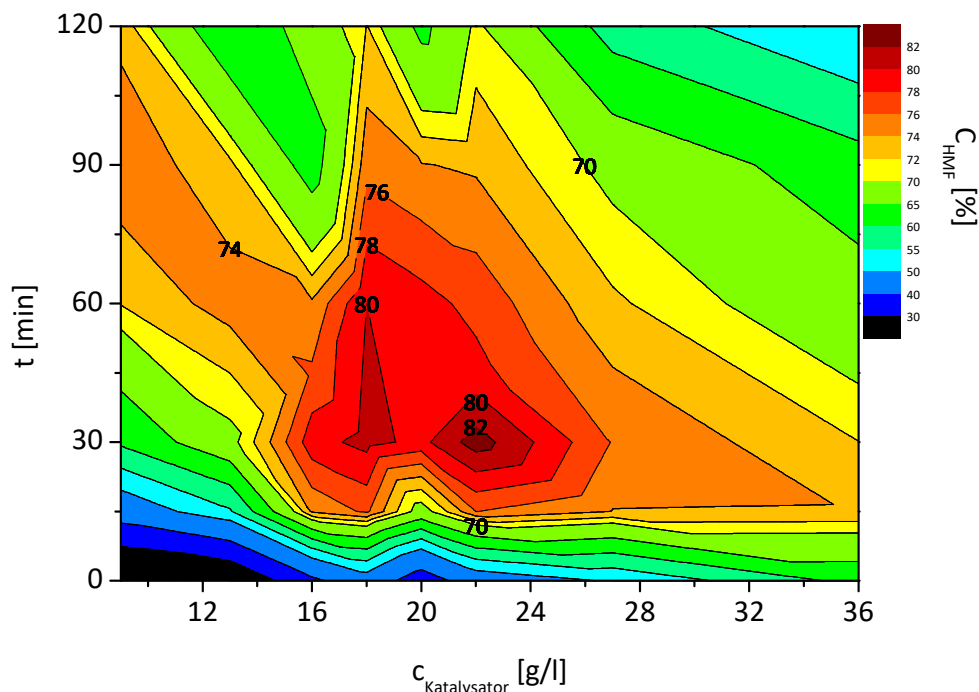


Abbildung 21: Einfluss Katalysatorkonzentration auf HMF-Ausbeute, Flächendiagramm (110 °C, 0,1 M Fructose, 15 Vol.-% H_2O , 20 min Aufheizzeit).

Hier wird deutlich, dass bei einer Katalysatorkonzentration von 18-24 g/l (1:1-1:1,3 $n_{\text{Fructose}}/n_{\text{Katalysator}}$) die höchsten HMF-Ausbeuten erhalten werden. Eine Steigerung der

Katalysatorkonzentration bewirkt wiederum einen hohen HMF-Abbau, eine Verringerung erhöht die Reaktionszeit und steigert somit ebenfalls die Möglichkeit auf Nebenreaktionen. Die höchste Ausbeute wird somit mit 22 g/l Katalysator mit 82 % HMF-Ausbeute erreicht. Das Verhältnis von Fructose zu DFA am Anfang der Reaktion ist dabei unabhängig von der Katalysatorkonzentration und beträgt über alle Katalysatorkonzentrationen etwa 5:1. Des Weiteren veränderte sich dieses Verhältnis mit fortlaufender Reaktionszeit kaum. Deshalb ist davon auszugehen, dass die DFA-Bildung nicht explizit durch den Ionenaustauscher katalysiert wird. Vielmehr findet die DFA-Bildung schon durch das Lösungsmittels HFIP statt. So zeigte ein früherer Vorversuch, dass bei 150 °C und 0,1 M Fructoselösung in reinem HFIP ohne Katalysator große Mengen DFA gebildet wurden. Wenn statt HFIP reines Wasser genutzt wurde, fand keine DFA-Bildung statt. Dieser Sachverhalt deckt sich ebenfalls mit Versuchen zur Fructose-Dehydration in Sulfolan in einer vorherigen Arbeit.^[102]

5.1.1.4 Einfluss der Reaktionstemperatur

Wie schon beim Katalysatorscreening bei 100 °C und 110 °C ersichtlich, hat die Reaktionstemperatur einen großen Einfluss auf die Reaktion. Deshalb wurde der Katalysator Lewatit K2420 mit der vorher ermittelten optimalen Katalysatorkonzentration von 22 g/l bei verschiedenen Temperaturen untersucht, um die optimale Betriebstemperatur zu ermitteln.

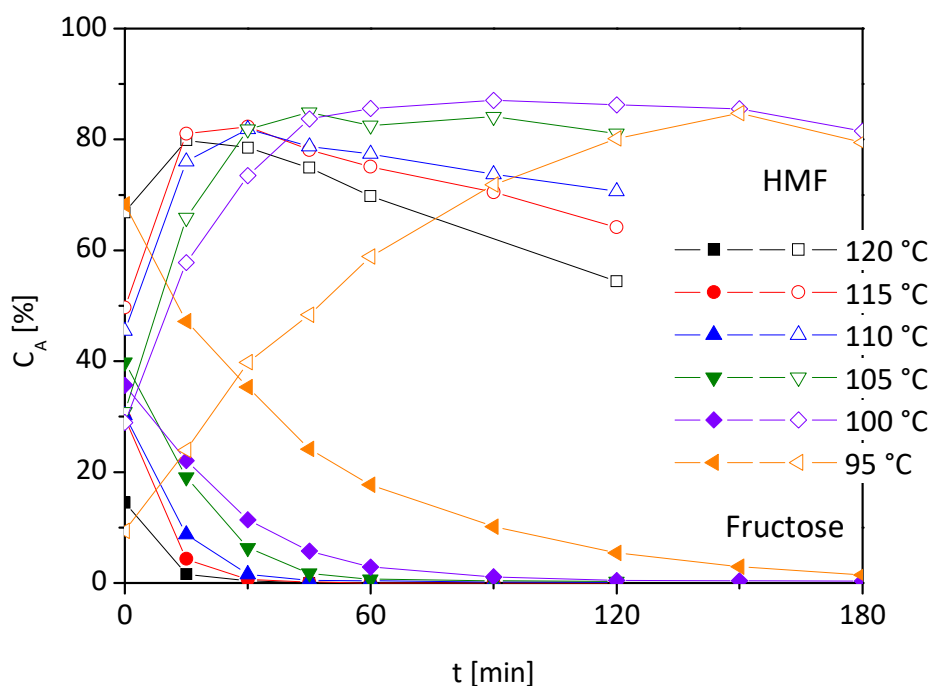


Abbildung 22: Einfluss der Reaktionstemperatur auf C_{Fructose} und C_{HMF} (0,1 M Fructose, 15 Vol.-% H_2O , 22 g/l K2420, 20 min Aufheizzeit).

Auch hier wird die Fructose während der Aufheizphase umgesetzt, wobei C_{Fructose} bei Betriebstemperatur (0 min) umso niedriger ist, je höher die Reaktionstemperatur ist. So ist bei 120 °C nur noch 15 % der anfänglichen Fructose vorhanden, bei 95 °C sind es noch 70 %. Im weiteren Verlauf nimmt C_{Fructose} kontinuierlich ab, sodass bei 120 °C nach 30 min und bei 95 °C nach 180 min Fructose komplett umgesetzt sind.

Eine kinetische Betrachtung dieser Reaktion zur Bestimmung der Aktivierungsenergie lassen die gesammelten Datenpunkte nicht zu, da die Umsetzung der Fructose im relevanten Anfangsbereich zu schnell verläuft. Das Problem ist hierbei vor Allem, dass die Reaktion schon während der Aufheizphase nahezu abgeschlossen ist. Ein testweise installiertes Fructosezugabesystem erwies sich als unzuverlässig. Das Hauptproblem war in diesem Fall die geringe Dimensionierung des Reaktors, sodass schon geringe Volumenschwankungen der zugegebenen hochkonzentrierten Fructoselösung die Messergebnisse stark verfälschte. Eine Zugabe des Katalysators bei Reaktionstemperatur war technisch nicht möglich.

Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf C_{HMF} (Abbildung 22) ist ähnlich dem von C_{Fructose} , denn bei allen Temperaturen steigt diese bis auf einen Maximalwert von 80-85 % bei vollständigem Fructoseumsatz an, wobei die maximale Ausbeute umso höher ist, je niedriger die Temperatur ist.

Im weiteren Verlauf der Reaktion nimmt bei allen untersuchten Reaktionstemperaturen C_{HMF} wieder ab, wobei die Zersetzung von HMF umso eher beginnt, je höher die Temperatur ist. Bei Temperaturen >105 °C beginnt die HMF-Zersetzung schon während der HMF-Bildung, weshalb die maximale HMF-Konzentration etwas niedriger ausfällt. Bei 100-105 °C ist hingegen erst eine Plateauphase sichtbar, bei der die HMF-Konzentration gleich bleibt. Da in dieser Phase noch ein kleiner Rest an Fructose vorhanden ist, ist davon auszugehen, dass die HMF-Bildung und -zersetzung in ähnlicher Größenordnung ablaufen. Bei einer weiteren Erniedrigung der Temperatur auf 95 °C fällt die Reaktionsgeschwindigkeit der HMF-Bildung unter einen kritischen Wert, sodass die HMF-Zersetzung bemerkbar wird, noch eher die komplette Fructose umgesetzt ist. Dieser Sachverhalt ist insofern wichtig, da für einen effizienten Prozess die höchste HMF-Ausbeute bei gleichzeitigem Vollumsatz der Fructose erreicht werden soll, da dadurch der Abtrennungsschritt der Fructose entfällt.

Letztendlich besitzt die HMF-Bildung die gleiche Temperaturabhängigkeit wie viele andere Reaktionen auch: Je höher die Temperatur ist, desto schneller läuft die Reaktion ab. Die so

erzielten Ausbeuten von HMF liegen im Bereich von 80-85 %. Dabei ist ebenfalls der Abbau des HMFs temperaturabhängig, so erfolgt dieser bei hohen Temperaturen schneller, als bei niedrigeren. Allerdings ist dieses Verhalten etwas anders ausgeprägt, sodass bei Temperaturen $>105\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$ die HMF-Bildung und HMF-Zersetzung zusammenfallen. Deshalb wird die höchste Ausbeute mit 85 % bei $100\text{--}105\text{ }^{\circ}\text{C}$ erzielt. Als Betriebstemperatur für weitere Versuche wurde somit $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ festgelegt.

Auch bei der Variation der Temperatur zeigte sich, dass c_{DFA} nur leicht beeinflusst wird, sodass sich das Fructose-DFA-Verhältnis zwischen 4-6:1 bewegt. Aufgrund der relativ hohen Unsicherheiten bei der DFA-Konzentrationsbestimmung lässt sich hieraus kein Trend ablesen.

5.1.1.5 Einfluss des Wasseranteils

Im letzten Schritt wurde bei der vorher ermittelten optimalen Katalysatorkonzentration von 22 g/l und Betriebstemperatur von $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ der Wasseranteil im HFIP von 7,5 Vol.-% bis 20 Vol.-% variiert (Abbildung 23).

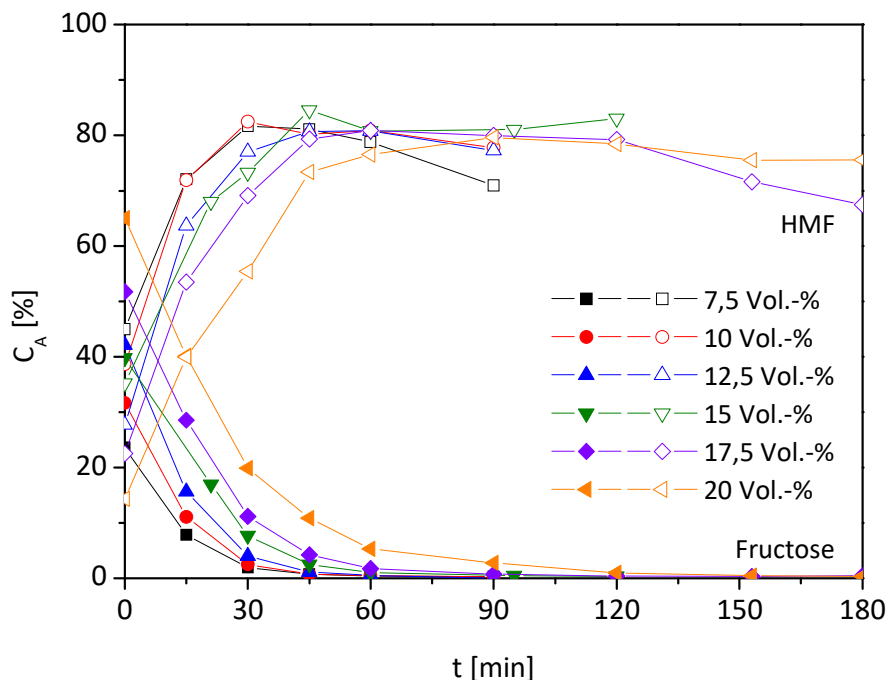


Abbildung 23: Einfluss des Wasseranteils im HFIP auf die HMF-Bildung ($0,1\text{ M}$ Fructose, $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, 22 g/l K2420, 20 min Aufheizzeit).

Wie auch beim Einfluss der Reaktionstemperatur ändert sich auch bei der Variation des Wassergehalts die Reaktionszeit. So bewirkt eine Verringerung des Wasseranteils von 15 auf

7,5 Vol.-% eine Verkürzung die Reaktionszeit und eine Erhöhung auf 20 Vol.-% eine Verlängerung der Reaktionszeit. Allerdings ist dieser Effekt wenig ausgeprägt, weshalb sich die Ausbeuten nur im Bereich von 82-85 % unterscheiden. So ist bei allen Versuchen ein vollständiger Fructoseumsatz nach 60 min, mit 20 Vol.-% nach 120 min erreicht. Die maximale HMF-Ausbeute liegt bei 85 % und wird mit den schon bei der Temperaturabhängigkeit getesteten 15 Vol.-% Wasser erreicht.

Der negative Einfluss eines hohen Wasseranteils im HFIP auf die Reaktionszeit kann verschiedene Ursachen haben, die auch gleichzeitig wirken können. Zum einen ist bekannt, dass je nach Wassergehalt die räumliche Struktur der $-SO_3H$ -Gruppen des Ionenaustauschers zueinander beeinflusst werden.^[104] Je nach der räumlichen Nähe benachbarter Gruppen verändert sich so die Acidität des H-Atoms. So lässt sich aus dem Reaktionsverlauf schließen, dass die Aktivität durch einen geringeren Wassergehalt erhöht ist.

Ein weiteren Grund liefert der Sachverhalt, dass Wasser und HFIP mikroskopisch eine heterogene Mischung aus HFIP- und Wasserclustern bildet, und somit HFIP nicht im engeren Sinne von Wasser solvatisiert ist.^[105] Wenn ein Ionenaustauscher zu dieser Lösung gegeben wird, ist die Affinität von Wasser, die enthaltenen polaren Gruppen zu solvatisieren, wesentlich höher. Da HFIP selbst ein schlechtes Nukleophil ist, ist seine Affinität zu den sauren Ionenaustauschergruppen hingegen kaum vorhanden. Deshalb wäre es vorstellbar, dass sich an der polaren Katalysatoroberfläche eine Hydrathülle bildet, in der die Säuregruppen des Ionenaustauschers dissoziieren und somit freie Protonen generieren. Je geringere der Wasseranteil ist, desto kleiner ist diese Hydrathülle. Dadurch resultiert ein Anstieg der Protonenkonzentration was in einer verkürzten Reaktionszeit resultiert.

Diese Vorstellung deckt sich mit dem Phasenmodell, nach der ein Ionenaustauscher in verschiedene Bereiche eingeteilt wird.^[106] Nach diesem Modell existiert in einer in Wasser gequollenen Ionenaustauscherpore gebundenes Wasser und freies Wasser. Das gebundene Wasser bildet die Hydrathülle um die funktionellen Gruppen und ist im Besonderen bei stark sauren Ionenaustauschern sehr fest gebunden. Das freie Wasser kann hingegen mit dem Medium außerhalb der Pore interagieren und wird beim Trocknen des Ionenaustauschers abgegeben. Bei Quellung in einem nicht-reinwässrigem Medium kann sich, verursacht durch verschiedene Einflussfaktoren wie die Wasseraktivität oder osmotischer Druck, die Mediumzusammensetzung in der Pore von der außerhalb unterscheiden.

Bei der Betrachtung des Stoffmengenverhältnisses von HFIP und Wasser in einer 15 Vol.-%-Lösung ist davon auszugehen, dass letztgenannter Effekt die entscheidende Rolle spielen wird, da der Wasseranteil für die erstgenannten Effekte vermutlich zu hoch sein wird. Allerdings sind für eine genaue Klärung dieses Verhaltens noch weiterführende Forschungen notwendig.

Zusammengefasst konnte mit dieser dreistufigen Optimierung die höchste HMF-Ausbeute von ca. 85 % mit 22 g/l Katalysator, bei 105 °C Reaktionstemperatur und 15 Vol.-% Wassergehalt erzielt werden. Im Vergleich zum Katalysatorscreening wurde somit die Ausbeute um 6 % gesteigert.

Bei Betrachtung der DFA-Konzentrationen bei der Variation des Wassergehalts ist, im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen, eine signifikante Änderung des DFA-Fructose-Verhältnisses bemerkbar, der exponentiell vom Wassergehalt abhängig ist (Abbildung 24).

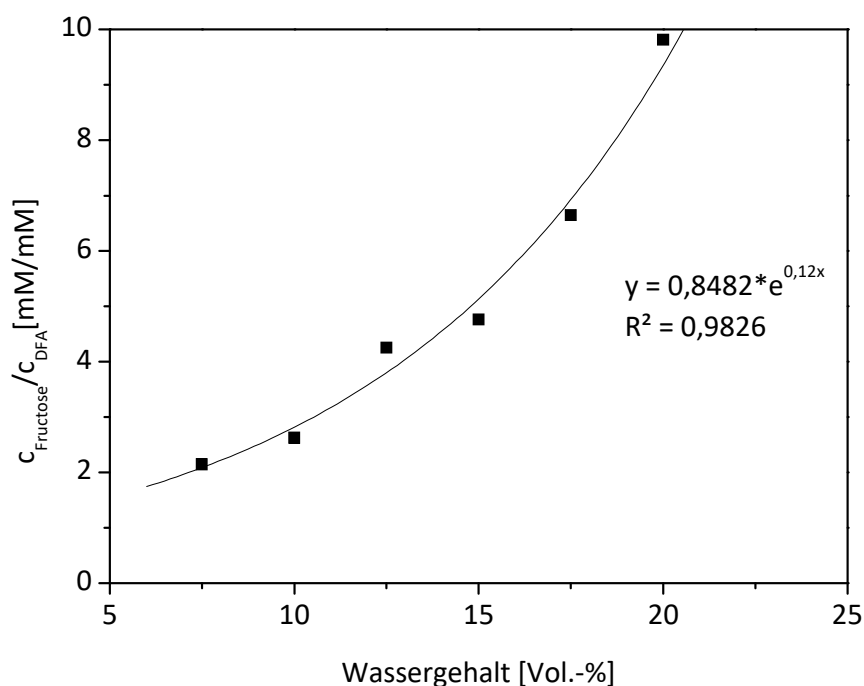


Abbildung 24: Zusammenhang Fructosekonzentration zu DFA-Konzentration in Abhängigkeit vom Wassergehalt (0,1 M Fructose, 105 °C, 22 g/l K2420, 20 min Aufheizzeit, erste Probe nach Aufheizzeit).

Bei 20 Vol.-% Wassergehalt beträgt das Verhältnis von Fructose:DFA in etwa 10:1 und nimmt mit sinkendem Wassergehalt exponentiell bis auf 2:1 bei 7,5 Vol.-% Wassergehalt ab. Das bedeutet, dass sich mit höheren Wassergehalten weniger DFA bildet. Dieses Verhalten

wurde auch schon in einer vorherigen Dissertation von Saliger beobachtet, bei der der Wassereinfluss auf die Dehydration von Fructose in Sulfolan untersucht wurde.^[102] Der Grund hierfür dürfte an dem chemischen Gleichgewicht zwischen Fructose und Difructose, liegen.

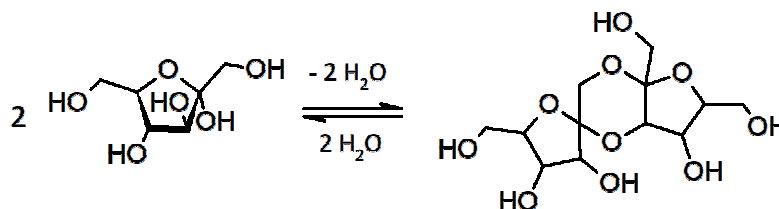


Abbildung 25: Reaktionsschema Fructose zu DFA.

Da hierbei Wasser abgespalten werden muss, verschiebt ein stärker wasserhaltiges Reaktionssystem das Gleichgewicht auf die Seite der Fructose.

Bei der Dehydration von DFA III im Vergleich zur Dehydration von Fructose in Sulfolan wurde in der Dissertation von Saliger kein Unterschied in der HMF-Ausbeute festgestellt. Deshalb ist anzunehmen, dass das auch für HFIP zutrifft, weshalb weitere Untersuchungen hierzu nicht erfolgten.

5.1.1.6 Einfluss des Trocknens auf den Katalysator

Im Lieferzustand liegt der Katalysator Lewatit K2420 gequollen vor, wobei das Quellmedium hauptsächlich aus Wasser besteht. Zusätzlich sind noch Verunreinigungen wie Schwefelsäure und Quervernetzter enthalten. Bei den vorherigen Versuchen wurde der Katalysator gewaschen und getrocknet und in diesem Zustand für die Versuche eingesetzt – als Quellmedium kam somit erst die wässrige HFIP-Reaktionslösung zum Einsatz. Um den Einfluss des Trocknens zu untersuchen, wurde deshalb die dreistufige Optimierung für gewaschenen, ungetrockneten Katalysator wiederholt, so dass als Quellmedium Wasser anzusehen ist.

Die Reaktionsverläufe (→ Anhang, Abbildung 53-Abbildung 55, Seite 103) zeigen zwar einen ähnlichen Trend wie die des trockenen Katalysators, doch sind die erzielten HMF-Ausbeuten konsequent niedriger und unterscheiden sich weniger stark untereinander. So liegt die maximale HMF-Ausbeute im Bereich von 75-77 %, wobei die Lage des ermittelten Optimums geringfügig anders als beim trocken eingesetzten Lewatit K2420 ist (0,1 M Fructose, 18 g/l K2420 TM, 15 Vol.-% Wasser, 100 °C gegenüber 22 g/l K2420, 15 Vol.-% Wasser, 105 °C).

Die Ursache für die geringere HMF-Ausbeute könnte in der Natur des Ionenaustauschers Lewatit K2420 liegen. Dieser besteht aus quervernetzten Polystyroleinheiten mit Toluolsulfonsäuregruppen als aktive Spezies. Die Quervernetzung bestimmt dabei unter anderem die Porenstruktur und somit die Oberfläche des Katalysatorpartikels.^[104] Je größer der Quervernetzungsgrad ist, desto starrer ist die Katalysatorstruktur und desto geringer ist die Quellung des Katalysators im Lösungsmittel. Im Fall von Lewatit K2420 befindet sich im gewaschenen Zustand, als auch nach dem Trocknen und dem erneuten Quellen 64 Gew.-% Wasser in den Katalysatorporen. Da dieser Wasseranteil sehr hoch ist, ist von einem geringen Quervernetzungsgrad auszugehen. Durch den Trocknungsprozess mit anschließender Quellung in der Reaktionslösung findet eine starke Volumenveränderung des Katalysatorpartikels statt, der zu einer teilweisen Zerstörung der Quervernetzung führt, was auch teilweise visuell sichtbar ist. Dieser Effekt ist auch in der Literatur beschrieben, weshalb für eine sorgsame Quellung ein mehrstufiger Prozess empfohlen wird.^[106] Durch die teilweise Zerstörung der Matrix werden kleinere Partikel mit einer insgesamt größeren Oberfläche geschaffen, wodurch mehr aktive Säurezentren zur Verfügung stehen. Deutlich wurde dieser Einfluss als Amberlyst 15 als Katalysator in der HMF-Synthese ungepulvert und gepulvert eingesetzt wurde, wodurch die HMF-Ausbeute um bis zu 24 % ansteigt.^[38] Deshalb wäre für zukünftige Versuche zu prüfen, ob mit pulverisiertem Lewatit K2420 noch bessere Ergebnisse analog zu Amberlyst 15 zu erzielen sind. Da der Katalysator auch im Festbett eingesetzt werden soll, muss geprüft werden, welchen Einfluss die Pulverisierung auf das Festbettverhalten hat.

5.1.1.7 Einfluss des Lösungsmittelsystems

HFIP ist das perfluorierte Homologe zu Isopropanol. Deshalb wurde ebenfalls untersucht, inwieweit sich die Fluorierung auf die Reaktion von Fructose zu HMF auswirkt. Hierfür wurde ein Versuch sowohl in HFIP als auch Isopropanol durchgeführt (Abbildung 26).

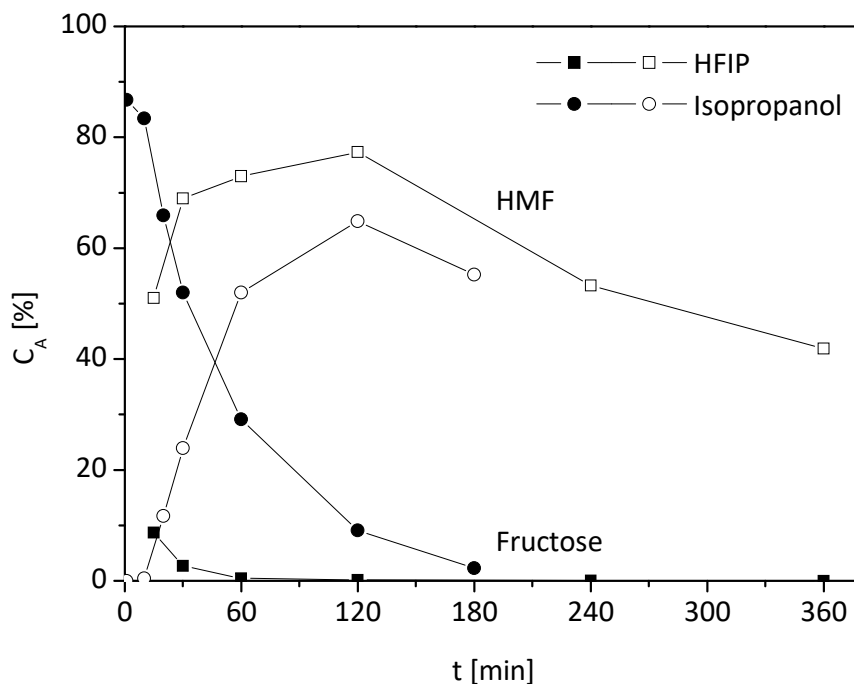


Abbildung 26: Dehydration von Fructose mit HFIP und Isopropanol im Vergleich (0,1 M Fructose, 110 °C, 18 g/l Amberlyst 15, 15 Vol.-% Wassergehalt, 20 min Aufheizzeit).

Die erste Probe wurde 15 min nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur genommen. Im Fall von HFIP ist zu diesem Zeitpunkt schon 90 % der Fructose nicht mehr nachweisbar, im Fall von Isopropanol nur 15 %. In HFIP wurde die fehlende Fructose zum größten Teil zu HMF umgesetzt, in Isopropanol ist kaum HMF nachweisbar. Im weiteren Verlauf fällt C_{Fructose} in HFIP weiter ab, so ist nach 120 min die komplette Fructose umgesetzt, in Isopropanol erst nach 180 min. Das bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit für den Fructoseabbau in Isopropanol geringer ist, als in HFIP.

Grund dafür könnte sein, dass im gelöstem Zustand Fructose in der Pyranose- und Furanoseform vorliegt, wobei die HMF-Bildung aus der Furanoseform erfolgt.^[17] In reinem Wasser liegt nur ein kleiner Teil der Fructose in der Furanoseform vor, in anderen Lösungsmittelsystemen sind auch andere Verhältnisse möglich.^[106] So ist in DMSO der Gehalt der Furanoseform wesentlich höher, weshalb dass als Grund für die wesentlich bessere HMF-Ausbeute in DMSO angesehen wird.^[16] Aber auch in anderen Lösungsmittel wie Aceton, Pyridin oder Methanol werden höhere Furanosekonzentrationen erreicht.^[40] Deshalb ist davon auszugehen, dass in HFIP und Isopropanol ebenfalls andere Verhältnisse von Furanose und Pyranose vorliegen, wobei in HFIP ein höherer Furanoseanteil als in

Isopropanol zu erwarten wäre. Diese Annahme sollte in zukünftigen NMR-Studien der Lösung von Fructose in HFIP bzw. Isopropanol überprüft werden.

Wird die HMF-Konzentrationen betrachtet, nimmt diese in beiden Fällen bis 120 min zu, sodass im Fall von HFIP 77 % HMF und im Fall von Isopropanol 65 % HMF entstanden sind. Obwohl die maximalen Konzentrationen von HMF nach der gleichen Zeit erreicht werden, verlaufen die Konzentrationskurven unterschiedlich. So ist in HFIP bereits nach 15 min 50 % HMF in Lösung nachweisbar, im Fall von Isopropanol hingegen noch keins. Im weiteren Verlauf nimmt die HMF-Konzentration im Fall von HFIP langsamer zu und es wird eine relative Konstanz der HMF-Ausbeute zwischen 30 und 120 min erreicht, bei der sich die Konzentration von HMF nur noch geringfügig von 70 auf 77 % verbessert. Im Isopropanol erhöht sich die HMF-Ausbeute in diesem Zeitraum von 53 auf 65 %. Da ab 60 min sowohl in HFIP als auch in Isopropanol keine Fructose oder DFA mehr nachgewiesen werden, kann die Erhöhung der HMF-Ausbeute in diesem Zeitraum auf noch adsorbierte Fructose hinweisen, die sich zu HMF umwandelt. Ebenfalls ist denkbar, dass noch nicht das komplette HMF aus dem Katalysator herausdiffundiert ist.

Nach 120 min beginnt in beiden Systemen der bemerkbare HMF-Abbau, da sich die C_{HMF} verringert. Dabei hat die Abbaugeschwindigkeit von HMF in beiden Lösungsmittelsystemen eine ähnliche Größenordnung.

In Isopropanol findet die Reaktion von Fructose zu HMF bei gleichen Reaktionsbedingungen langsamer statt, als die Reaktion in HFIP. Da sich die HMF-Abbaugeschwindigkeiten bzw. die HMF-Stabilität in den Systemen aber nur unwesentlich unterscheiden, wird durch die langsamere HMF-Bildung eine geringere maximale HMF-Ausbeute erreicht.

In der Literatur wurde das System Isopropanol-Wasser-Fructose ebenfalls schon untersucht, wobei mit Amberlyst 15 als Katalysator ähnliche Ausbeuten erzielt wurden.^[108]

Ein Problem stellt die schlechte Löslichkeit von Fructose in Isopropanol dar, sodass eine kontinuierliche Betriebsweise in einem Rohrreaktor aus technischen Gründen nicht möglich war. Deshalb wurde das Lösungsmittel Isopropanol nicht weiter betrachtet.

5.1.2 Kontinuierlicher Rohrreaktor

Die Versuche im Satzreaktor zeigen, dass mit dem Ionenaustauscher Lewatit K2420 in einem HFIP-Wasser-System innerhalb von 2 h >80 % HMF-Ausbeute möglich ist. Da sich in Vorversuchen gezeigt hatte, dass durch einen wiederholten Einsatz des Ionenaustauschers Abrasionserscheinungen in Folge des Rührens auftraten, wurde für eine kontinuierliche Betriebsweise ein anderes Reaktionssystem ausgewählt. Aufgrund der einfachen Realisierbarkeit wurde ein Festbettreaktor verwendet (→ 4.2.1.1 Verwendete Reaktoren für die HMF-Synthese, Seite 25). Dabei wird die Reaktionslösung durch ein Edelstahlrohr gefördert, indem sich eine definierte Katalysatorschüttung befindet.

Als Betriebsparameter können Festbetttemperatur, der Wasseranteil in der HFIP-Lösung und die Förderrate der Pumpe und somit die Verweilzeit eingestellt werden. Letzteres wurde im Vorhinein mittels verdünnter Schwefelsäure (pH 1) und pH-Meter am Reaktorausgang ermittelt (→ 8.4.1 Verweilzeit Seite 108).

In Abbildung 27 ist exemplarisch ein U/C-t-Diagramm für einen Versuch im kontinuierlichen Reaktor abgebildet. Neben Umsatz und HMF-Ausbeute ist zusätzlich der Konzentrationsverlauf des Hauptnebenproduktes Ameisensäure abgebildet. Der Reaktionsstart ist durch das Umschalten der Pumpe auf die Fructoselösung definiert, der Reaktor war dabei im Vorfeld schon auf Reaktionstemperatur geheizt.

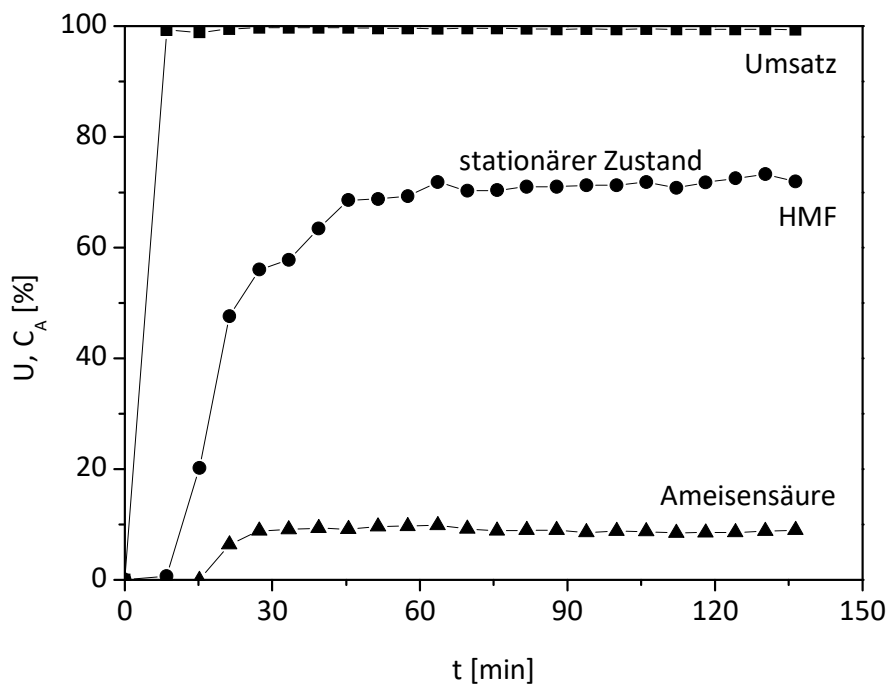


Abbildung 27: Umsatz- und Konzentrationsverlauf im Festbettreaktor ($\tau = 20$ min, 0,1 M Fructose, 105 °C, 15 Vol.-% H₂O).

Die erste Probe wurde nach 8 min genommen. Zu diesem Zeitpunkt ist der Vollumsatz der Fructose schon erreicht, HMF und Ameisensäure ist kaum vorhanden. Es hat sich schon im Bereich 7-15 min für den Umsatz der stationäre Zustand eingestellt. Das lässt sich damit begründen, dass die Fructose im Festbett adsorbiert und deshalb nicht aus dem Festbett ausgetragen wird. Nach und nach wird die adsorbierte Fructose umgesetzt, weshalb C_{HMF} und C_{AS} erst versetzt ab 15 min ansteigen. Dieser Anstieg dauert bis etwa 45 min an und geht in einen stationären Zustand in Bezug auf HMF über, für Ameisensäure wird der stationäre Zustand schon nach 30 min erreicht. Dabei werden Ausbeuten in Höhe von ca. 71 % für HMF und ca. 9 % für AS erreicht. Dieser Verlauf bedeutet außerdem, dass HMF, wie auch Fructose, im Festbett adsorbiert, was auf dessen funktionelle Gruppen zurückzuführen ist. AS wird hingegen nicht bzw. schlechter adsorbiert, was zu erwarten war, da der Katalysator als saurer Ionentauscher eingesetzt wird.

Die Einstellung der stationären Zustände nach relativ kurzer Zeit für alle betrachteten Verbindungen entspricht den Erwartungen anhand der vorher ermittelten Bodensteinzahlen. Würde sich der Reaktor wie ein Rührkessel verhalten, würde das Erreichen des jeweiligen stationären Zustands wesentlich länger dauern.

Für weiterführende Versuche wurde deshalb bei jeder Änderung der Betriebsparameter nach der dreifachen Verweilzeit drei Proben genommen, analysiert und der Mittelwert

gebildet. Ein Versuch bestand dabei aus 5-6 Betriebsparameteränderungen. Da eine erneute Festbettpräparation ebenfalls eine erneute Verweilzeitbestimmung erfordert und möglichst viele Versuche durchgeführt werden sollten, wurde als Kompromiss dasselbe Festbett über mehrere Versuche beibehalten. Um einen Einfluss der Festbettalterung abzuschätzen, wurden zu Beginn und Ende des Versuchs die gleichen Betriebsparameter eingestellt und miteinander verglichen. Die Abweichungen in der maximalen Ausbeute zwischen Beginn und Ende des Versuchs waren dabei innerhalb der Fehlertoleranz der 3 Proben und betrugen im Mittel <2 % HMF-Ausbeute, was auf eine hohe Katalysatorstabilität hindeutet.

5.1.2.1 Einfluss der Reaktionstemperatur und des Wasseranteils

Die Temperaturabhängigkeit der Fructosedehydratation im Festbettreaktor wurde im Bereich 95-105 °C jeweils mit unterschiedlichem Wassergehalt von 12,5-17,5 Vol.-% durchgeführt (Abbildung 28-Abbildung 30).

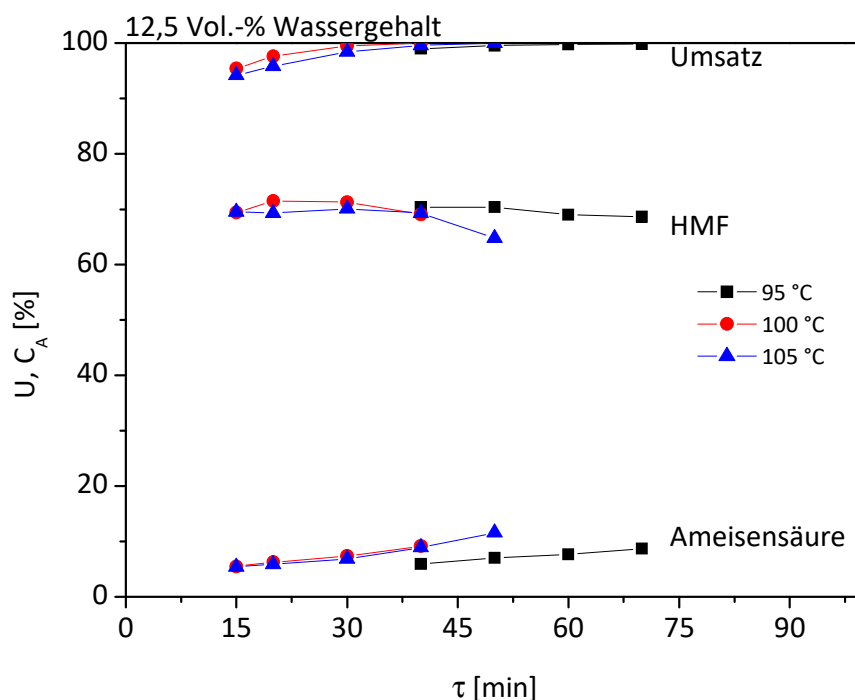


Abbildung 28: Einfluss von Wassergehalt im Festbettreaktor auf Umsatz, HMF- und AS-Bildung in Abhängigkeit von der Verweilzeit (0,1 M Fructose, K2420 Festbett, 95-105 °C, 12,5Vol.-% H₂O).

Bei einem Wassergehalt von 12,5 Vol.-% liegt bei >45 min Verweilzeit für alle Temperaturen ein Vollumsatz der Fructose vor. Je höher die Temperatur und je länger die Verweilzeit ist, desto stärker treten Nebenreaktionen auf, weshalb C_{AS} auf bis zu 12 % bei 105 °C und 50 min ansteigt. Der Maximalwert von 70-71 % C_{HMF} wird dabei je nach Temperatur bei

unterschiedlichen Verweilzeiten erreicht, ohne dass die Höhe dieses Maximalwertes signifikant von der Temperatur beeinflusst wird. Das bedeutet, dass je niedriger die Temperatur ist, desto länger muss die Verweilzeit sein, um diesen Maximalwert zu erreichen. Wenn die Verweilzeit weiter verlängert wird, tritt wiederum eine Verringerung der HMF-Ausbeute auf. So fällt bei 100 °C und 105 °C C_{HMF} bei >40 min Verweilzeit stark ab, bei 95 °C tritt dieses Verhalten erst bei >60 min auf, wobei hierbei der Abfall wesentlich flacher erfolgt. Bei Verweilzeiten <30 min bleibt C_{HMF} bei 100 °C und 105 °C annähernd konstant, wobei der Fructoseumsatz auf 95 % abnimmt, was bedeutet, dass die Selektivität zu HMF zunimmt. Allerdings muss die Fructose nach dem Prozess wieder abgetrennt werden.

Ein ähnliches Verhalten weisen auch die Versuche mit 15 bzw. 17,5 Vol.-% Wassergehalt (Abbildung 29 und Abbildung 30) auf, nur sind hier die Kurvenverläufe wesentlich ausgeprägter.

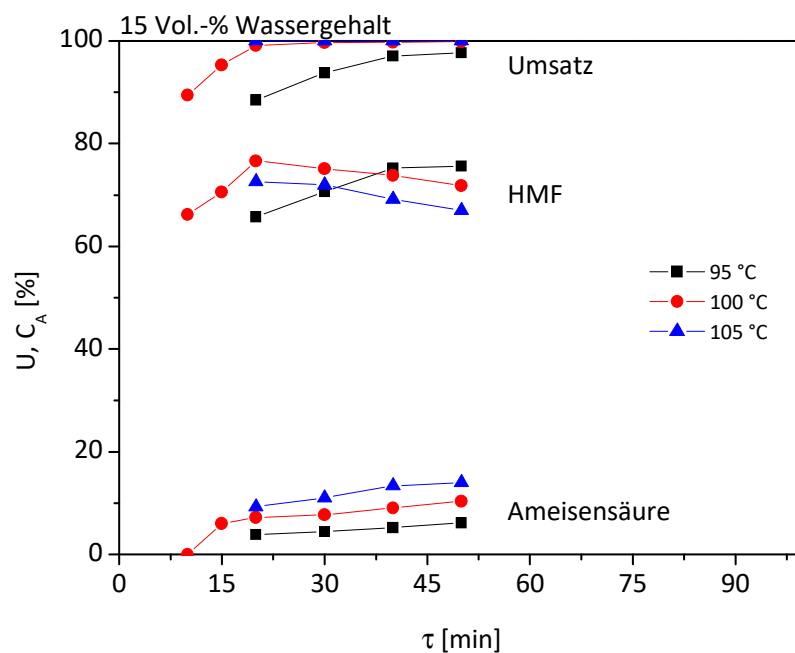


Abbildung 29: Einfluss des Wassergehalts im Festbettreaktor auf Umsatz, HMF- und AS-Bildung in Abhängigkeit von der Verweilzeit (0,1 M Fructose, K2420 Festbett, 95-105 °C, 15 Vol.-% H_2O).

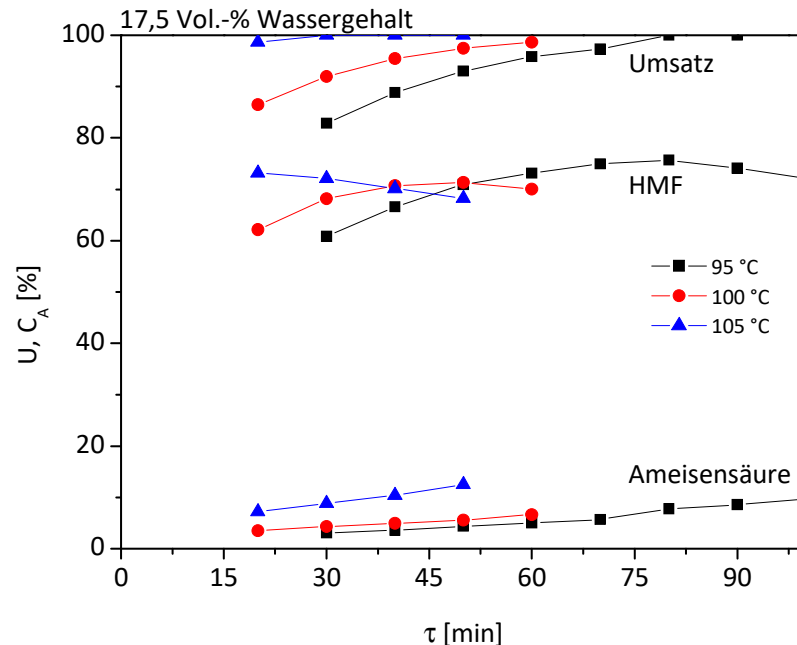


Abbildung 30: Einfluss des Wassergehalts im Festbettreaktor auf Umsatz, HMF- und AS-Bildung in Abhängigkeit von der Verweilzeit (0,1 M Fructose, K2420 Festbett, 95-105 °C, 17,5 Vol.-% H₂O).

So fällt deutlicher auf, dass der Prozess wesentlich von der Verweilzeit bestimmt wird, sodass mit Anpassung dieser, bei allen Temperaturen und Wassergehalten ähnlich hohe C_{HMF} erreicht werden können. So unterscheidet sich das beste Ergebnis von 76 % C_{HMF} bei 95 °C, 17,5 Vol.-% Wassergehalt und 80 min Verweilzeit nur unwesentlich von den Maximalwerten bei anderen Versuchsbedingungen.

Wenn dieselben Versuche getrennt nach der Temperatur aufgetragen werden (Abbildung 31 bis Abbildung 33), fällt auf, dass die Unterschiede im Kurvenverlauf der einzelnen Wassergehalte zueinander umso größer sind, je niedriger die Temperatur ist. So unterscheiden sich die Ausbeuten bei 40 min Verweilzeit, und 95 °C um bis zu 11 % je nach Wassergehalt, bei 105 °C nur um maximal 1 %. Das bedeutet, dass der Wassergehalt mit sinkender Reaktionstemperatur immer bedeutender für die Reaktion wird.

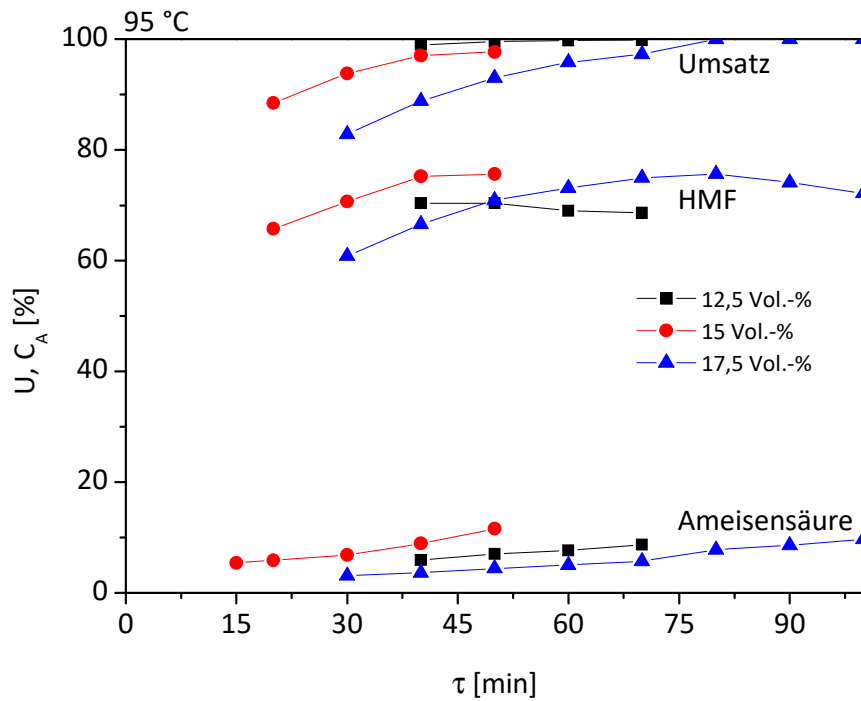


Abbildung 31: Temperaturabhängigkeit im Festbettreaktor auf Umsatz, HMF- und AS-Bildung (0,1 M Fructose, K2420 Festbett, 95 °C, 12,5-17,5 Vol.-% H₂O).

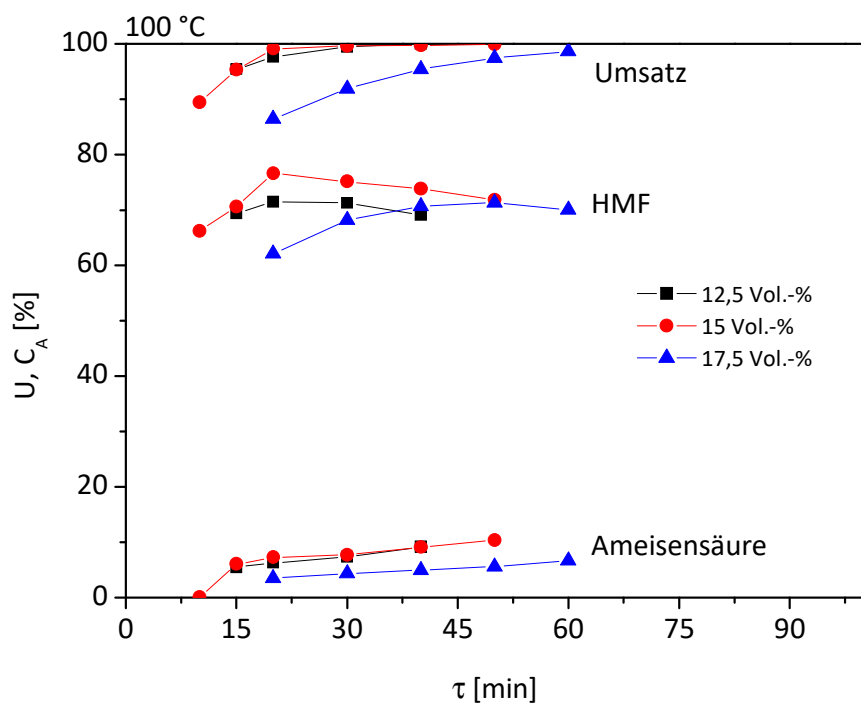


Abbildung 32: Temperaturabhängigkeit im Festbettreaktor auf Umsatz, HMF- und AS-Bildung (0,1 M Fructose, K2420 Festbett, 100 °C, 12,5-17,5 Vol.-% H₂O).

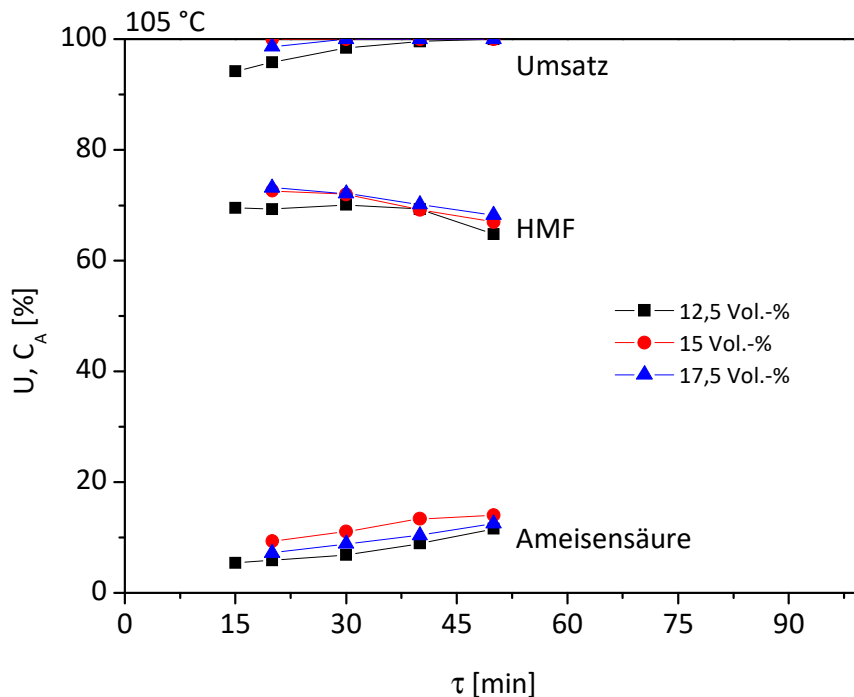


Abbildung 33: Temperaturabhängigkeit im Festbettreaktor auf Umsatz, HMF- und AS-Bildung (0,1 M Fructose, K2420 Festbett, 105 °C, 12,5-17,5 Vol.-% H₂O).

Generell werden bei 105 °C niedrigere Ausbeuten als bei 95 °C erzielt. Ebenfalls werden tendenziell bei einem Wassergehalt von 12,5 Vol.-% eher niedrigere Ausbeuten erzielt, als bei höheren Wassergehalten. Dabei kann allerdings durch Variation der Verweilzeit der negative Einfluss auf die maximale HMF-Ausbeute zum Teil kompensiert werden.

Die Maximalausbeute liegt bei ca. 75 % und ist damit um 10 % niedriger als in der HMF-Synthese im Satzreaktor. Der Grund hierfür sind vermutlich die unterschiedlichen Strömungscharakteristika der verwendeten Reaktionssysteme. Im stark gerührten Satzreaktor ist eine wesentlich höhere Strömungsgeschwindigkeit um den Katalysatorpartikel, als im langsam durchflossenen Festbettreaktor. Dadurch ergeben sich um den Katalysator unterschiedlich dicke Filmdiffusionsschichten. Dabei ist diese umso kleiner, je höher die Strömungsgeschwindigkeit ist, weshalb diese Schicht im gerührten Satzreaktor vermutlich wesentlich kleiner als im langsam durchflossenen Festbettreaktor ist. Das führt im Festbettreaktor dazu, dass durch den erhöhten Filmdiffusionwiderstand HMF länger am Katalysator verbleibt und somit eher Nebenreaktionen eingehen kann.

Um den vermutlich negativen Effekt der zu geringen Strömungsgeschwindigkeit bei gleicher Verweilzeit im Festbettreaktor auszugleichen, muss das Festbett stark verlängert werden, was im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war.

Ein weiterer Grund für die niedrigere Ausbeute könnte die Abrasion des Katalysators durch die Rührung im Satzreaktor sein, wodurch kleinere, katalytisch aktivere Katalysatorteilchen entstehen.

In einem letzten Experiment wurde eine mögliche Regenerierung des Katalysatorfestbett mit verdünnter Schwefelsäure erprobt. Hierfür wurde das Festbett nach einem Versuch mit 0,1 M H_2SO_4 für 1 h gespült und der Versuch wiederholt. Diese Behandlung zeigte allerdings keine Verbesserung der Ausbeute, sondern es stellte sich das Ergebnis wie vor dem Spülschritt ein. Das bedeutet, dass das Festbett nicht durch die Auswaschung von Protonen deaktiviert wird, sondern dass eher gebildete unlösliche Humine dafür verantwortlich sind.

5.1.2.2 Stabilität des Festbetts

Die Stabilität des Festbett wurde über einen Zeitraum von 9 Tagen ermittelt, indem eine Fructose-HFIP-Lösung mit konstantem Volumenstrom durch ein frisch hergestelltes Katalysator-Festbett geleitet und kontinuierlich im Abstand von 6 h eine Probe gezogen wurde. Dabei ergibt sich aus den gemessenen Konzentrationswerten folgender Graph (Abbildung 34).

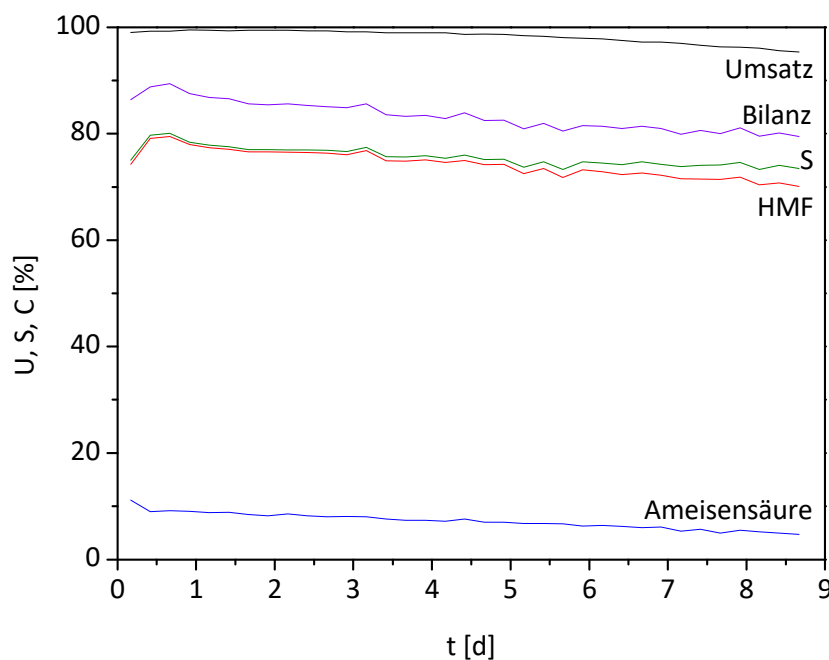


Abbildung 34: Festbett-Versuch über einen längeren Zeitraum ($\tau = 80$ min (0,162 ml/min), 0,1 M Fructose, 95 °C, 17,5 Vol.-% H_2O).

Innerhalb der ersten Stunden steigt die HMF-Ausbeute merklich auf 79 % an, wobei im Chromatogramm ein zusätzlicher Peak sichtbar ist, der dann bei der maximalen HMF-Ausbeute wieder verschwindet. Es ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um Restmonomere aus dem Festbett handelt, die in der Vorbereitung des Festbetts nicht mit ausgewaschen wurden. Diese bestehen z.T. aus Quervernetzern und Sulfonierungsmitteln, die mit HMF reagieren und somit die Ausbeute verringern können.

Die geringfügig höhere Ausbeute von HMF im Vergleich zu den Optimierungsversuchen kann dadurch erklärt werden, dass ein neues Festbett genutzt wurde. In den Optimierungsversuchen wurde zwar durch Wiederholungsversuche nur eine geringe Alterung des Festbetts bestimmt, jedoch kam es trotzdem zu einer langsamen Verschlechterung der HMF-Ausbeuten mit zunehmender Versuchsanzahl.

Im weiteren Verlauf sinkt die HMF-Ausbeute wieder langsam über den Versuchszeitraum von 9 Tagen (208 h) auf 70 % ab. Dabei sinkt ebenfalls der Umsatz von 100 % auf 95 % ab, sodass sich die Selektivität von 80 % auf 74 % verschlechtert und somit einen etwas flacheren Abfall als die Ausbeute ergibt. Die Bilanz verschlechtert sich von 89 % auf 80 % in diesem Zeitraum, wobei sich ein kleiner DFA-Peak bildet, der allerdings nicht diesen Rückgang der Bilanz erklären kann. Deshalb ist eher davon auszugehen, dass sich verstärkt Humine bilden. Grund hierfür könnte sein, dass die gebildeten Humine auf dem Katalysatorpartikel verbleiben und nicht ausgespült werden. Da diese ebenfalls reaktive Gruppen aufweisen, kann neu gebildetes HMF damit reagieren, weshalb sich die Selektivität und Bilanz immer weiter verschlechtern.

Der Rückgang des Umsatzes ist dabei vermutlich auf die Desaktivierung der aktiven Zentren durch Adsorption von Nebenprodukten, wie z. B. Huminen, zurückzuführen. Des Weiteren ist nicht ausgeschlossen, dass die Polystyrolmatrix von HFIP angegriffen werden kann und zu einer Auswaschung der funktionellen Säuregruppe führt. Zukünftige Forschungen sollten deshalb den Desaktivierungsmechanismus weiter untersuchen, ob z. B. eine HFIP-stabilere perfluorierte Matrix für den Katalysator wie z. B. bei Nafion nötig ist.

Die näherungsweise Berechnung des absoluten Gesamtumsatzes und Ausbeute über den Versuchszeitraum von 9 Tagen wurde durch numerische Integration der Konzentrations-Zeit-Kurven von Fructose und HMF nach dem Rechteckverfahren durchgeführt. Hierfür wird jeder Datenpunkt als rechteckiges Teilintegral interpretiert und die Summe der Teilintegrale

bestimmt. Über dieses Verfahren ergibt sich näherungsweise ein Fructose-Umsatz von 36 g (98 %) und eine HMF-Ausbeute von etwa 27 g (75 %). Durch den Einbezug der Katalysatormasse von 1,7 g lässt sich eine Raum-Zeit-Ausbeute von $0,075 \text{ kg}_{\text{HMF}}\text{kg}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ bestimmen. In zukünftigen Versuchen sollte dieses Experiment länger durchgeführt werden, um den weiteren Verlauf der Konzentrations-Zeit-Kurven zu klären und somit auch die *turn over number* (Masse an Produkt pro Masse Katalysator, bis dieser deaktiviert) zu erhalten.

5.1.3 Zusammenfassung

Die Dehydration von Fructose im System HFIP-Wasser-Fructose mit heterogenem Katalysator konnte erfolgreich durchgeführt werden. Auf Basis eines Katalysatorscreenings und der Stoffeigenschaften wurde der Ionenaustauscher Lewatit K2420 als Katalysator für die Fructosedehydratation ausgewählt.

Die Optimierung der Versuchsbedingungen erfolgte in mehreren Schritten, bei der erst die Katalysatorkonzentration, dann die Reaktionstemperatur und abschließend der Wassergehalt optimiert wurde. Dabei wird eine maximale HMF-Ausbeute von 85 % erreicht (22 g/l Katalysator, 105 °C Reaktionstemperatur und 15 vol.-% Wassergehalt), was einer Steigerung um etwa 5 % im Vergleich zum nicht optimierten System darstellt.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde ein Festbettreaktor konstruiert, um eine kontinuierliche HMF-Synthese zu ermöglichen. Die Optimierung des Systems ergibt, dass das System am stärksten von der Reaktionstemperatur beeinflusst wird. Durch den Wassergehalt und der Verweilzeit kann die HMF-Ausbeute modifiziert werden, sodass bei nahezu allen untersuchten Reaktionstemperaturen ähnliche HMF-Ausbeuten erzielt werden. Die maximale HMF-Ausbeute beträgt dabei 76 % und wird bei 95 °C, 17,5 Vol.-% Wassergehalt und 80 min Verweilzeit erreicht, wobei sich das Optimum bei diesen Bedingungen nur gering von den Ergebnissen bei anderen Betriebsbedingungen unterscheidet. Damit liegt die maximale Ausbeute um fast 10 % niedriger, als im diskontinuierlichen Satzreaktor. Ursache hierfür könnte das unterschiedliche Strömungsverhalten innerhalb der Reaktoren sein, das Einfluss auf die Makrokinetik der Reaktion hat. So ist vermutlich die Filmdiffusionsschicht im Festbettreaktor größer als im gerührten System, was bei der Diffusion von HMF von der Katalysatoroberfläche in den freien Reaktionsraum zur vermehrten Nebenproduktbildung führt.

In einem Langzeitversuch über 208 h wurde die Stabilität eines frisch hergestellten Festbetts getestet. Dabei wurde kurzzeitig eine etwas höhere HMF-Ausbeute von 80 % erzielt. Grund hierfür ist, dass für den Versuch ein frisches Festbett genutzt wurde. Das bedeutet, dass das Festbett während der Optimierungsversuche langsam altert, wodurch es sein kann, dass teilweise die ermittelten Ausbeuten aus den Einzelversuchen etwas zu niedrig sind. Um die Alterung des Festbetts während der Optimierung besser zu quantifizieren, sollten für zukünftige Versuche die Anzahl an gleichen Wiederholungsversuchen erhöht und verglichen werden.

Aus oben genannten Gründen ist deshalb die Optimierung der Betriebsparameter für die HMF-Synthese im Festbett relativ zu betrachten, da der Absolutwert des Optimums nur durch einen Versuch mit frischem Festbett bestimmt werden kann. Allerdings sollte zuvor der Desaktivierungsmechanismus näher untersucht werden.

5.2 HMF-Oxidation

Ziel der folgenden Arbeiten war es, die HMF-Oxidation genauer zu untersuchen und Schlüsselschritte für dessen Optimierung zu ermitteln. Dabei soll die Umsetzung von selbst hergestellten Reaktionslösungen aus der HMF-Synthese untersucht werden. Da für die HMF-Oxidation goldhaltige Katalysatoren sehr gute Selektivitäten aufweisen, soll ein in vorherigen Arbeiten bekannter geträgerter Au bzw. Au/Pt-Katalysator zum Einsatz kommen.^[4, 9, 71, 77]

Als Ausgangsstoff für die HMF-Oxidation wurden drei Fälle A-C betrachtet (Abbildung 35): A) die Oxidation von reinem, isoliertem HMF, B) die Oxidation von der wässrigen Produktlösung aus der HMF-Synthese, wenn nur HFIP entfernt wurde und C) die Oxidation der Produktlösung, die direkt aus der HMF-Synthese stammt.

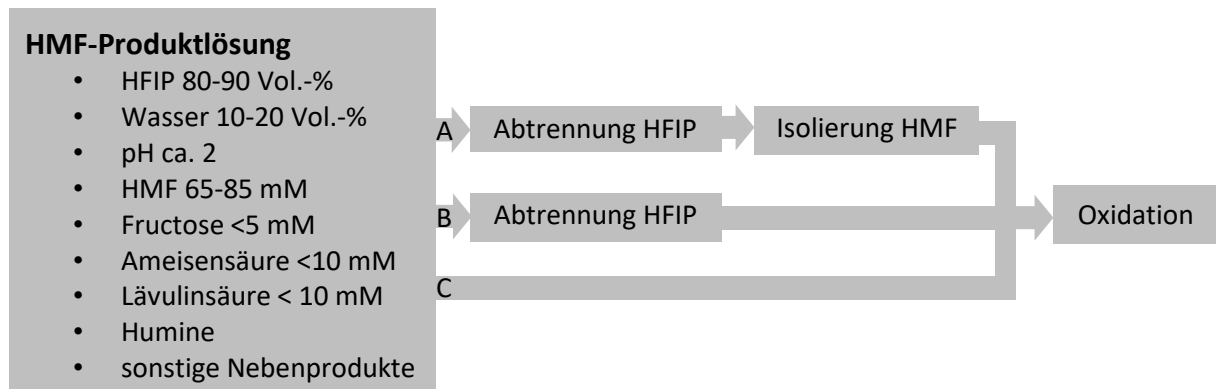


Abbildung 35: Ausgangslösung und mögliche Verfahrenswege für die Oxidation von HMF zu FDCA.

5.2.1 Oxidation von reinem HMF

Für die Oxidationsversuche standen ein Reaktor ohne sowie ein Reaktor mit pH-Kontrolle zur Verfügung. Durch den Arbeitsbereich der pH-Elektrode und dem restlichen Aufbau des Reaktors sind jedoch die maximalen Betriebsparameter auf ca. 100 °C bei pH 12-13 und 8 bar Druck limitiert. Der Reaktor ohne pH-Kontrolle kann hingegen auch problemlos bei >120 °C, >50 bar Druck und pH 14 betrieben werden und wurde deshalb auch für die meisten Versuche eingesetzt. Bei diesem Reaktor ist zusätzlich eine Zugabe von flüssigem Reaktionsmedium bei Betriebstemperatur möglich.

Für die Versuche wurden goldbasierte Katalysatoren mit 0,1 Gew.-% Au (0,1Au) bzw. 0,1 Gew.-% Au/Pt (im Verhältnis 9:1, 0,1AuPt) hergestellt, wobei als Trägermaterial CeO₂ genutzt wurde.

Au bzw. Au/Pt sind für die Oxidation von HMF schon bekannt, wurden bisher jedoch nur mit höheren Metallbeladungen von 1 Gew.-% bei einem Stoffmengenverhältnis r_K von 100-200 $\text{mol}_{\text{HMF}}/\text{mol}_{\text{Metall}}$ eingesetzt.^[9, 71] Die Katalysatoren wurden bereits ausführlich in einer vorherigen Dissertation charakterisiert, weshalb es in dieser Arbeit nicht wiederholt wurde.^[4]

Angelehnt an die Literatur wurde ein grober Betriebsparameterraum von 60-120 °C, 0,1 M HMF, 0,2-0,4 M Base und einem r_K von 300-1000 festgelegt und näher untersucht.^[9, 71] Weil HMF zu unerwünschten Nebenprodukten reagiert, wenn eine hohe Basenkonzentration vorherrscht, ist die maximale HMF-Konzentration im Reaktor ohne pH-Kontrolle limitiert, da in diesem Reaktor die Vorlage der kompletten Base am Anfang der Reaktion nötig ist.^[12, 109]

5.2.1.1 Einfluss der Base

Als mögliche Basen für die Oxidation von HMF zu FDCA bieten sich Hydroxide und Carbonate an. Der Unterschied zwischen diesen beiden Basen ist durch die Art der Bildung des Hydroxids im wässrigen Medium gegeben. NaOH dissoziiert in Wasser vollständig zu Na^+ und OH^- , Na_2CO_3 hingegen dissoziiert zunächst in 2Na^+ und CO_3^{2-} . Erst die Reaktion von CO_3^{2-} mit Wasser zu HCO_3^- und OH^- generiert für die Oxidation zugängliche Hydroxidionen. Die Weiterreaktion von HCO_3^- mit Wasser zu H_2CO_3 und OH^- findet bei den gewählten basischen Reaktionsbedingungen nicht statt. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, sodass selbst in einer hochkonzentrierten Natriumcarbonatlösung nur CO_3^{2-} und HCO_3^- in Lösung vorliegen, sodass ein maximaler pH-Wert von 11 erreicht wird. Daraus ergibt sich für die Oxidation von HMF, dass mit NaOH als Base das komplette Hydroxid am Anfang der Reaktion vorliegt und mit Na_2CO_3 dieses erst während der Reaktion nachgebildet wird. Dadurch könnte im Fall von Na_2CO_3 eventuell eine Degenerierung von HMF vermindert werden. Deshalb wurde der Einfluss der Base auf die HMF-Oxidation untersucht (Abbildung 36). In beiden Fällen lag zunächst im Reaktor die wässrige 0,4 M Base und 20 g/l 0,1AuPt vor. Bei Reaktionstemperatur wurde eine konzentrierte HMF-Lösung zugegeben und der Reaktor mit Sauerstoff beaufschlagt.

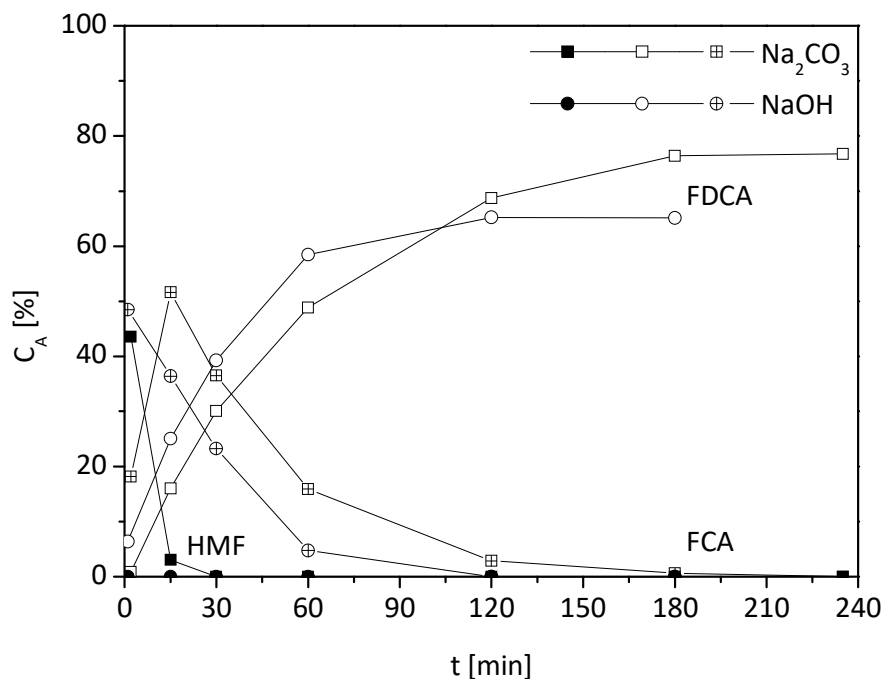


Abbildung 36: Oxidation von HMF (0,1 M HMF, 0,4 M Na₂CO₃ bzw. NaOH, 100 °C, 20 bar O₂, 20 g/l 0,1AuPt (entspricht r_K von 980), Reaktionsstart durch Zugabe von HMF bei Reaktionstemperatur).

Der erste Datenpunkt spiegelt dabei die Probenahme, eine Minute nach der Zugabe der HMF-Lösung bei Reaktionstemperatur wieder. Dabei ist bei Na₂CO₃ die relative HMF-Konzentration C_{HMF} schon auf 42 % abgesunken, im Fall von NaOH ist schon das komplette HMF abgereagert. Die Zwischenprodukte HFCA und FFCA (als Furancarbonsäuren (FCA) zusammengefasst, da sie beide zu FDCA weiterreagieren) werden schon in dieser kurzen Kontaktzeit gebildet, wobei mit NaOH das FCA-Maximum schon bei der ersten Probe nach 1 min erreicht ist. Übereinstimmend mit der Literatur wird überwiegend HFCA gebildet, der Anteil von FFCA an FCA liegt immer unter 10 %.^[58, 78]

Im Fall von Na₂CO₃ ist die relative FCA-Maximalkonzentration erst im Bereich von 1-15 min erreicht, was darauf schließen lässt, dass die ersten Teilschritte der Oxidation durch NaOH bzw. den von NaOH verursachten höheren pH-Wert beschleunigt werden.

Im weiteren Verlauf der Reaktion nimmt in beiden Fällen die FCA-Konzentration weiter ab und FDCA wird kontinuierlich gebildet. Die Reaktionsgeschwindigkeit der FDCA-Bildung ist dabei basenunabhängig, da bei beiden FDCA-Konzentrationskurven einen ähnlichen Anstieg zu verzeichnen ist. Im Fall von NaOH fängt die FDCA-Bildung eher an, da die vorherige FCA-Bildung eher abgeschlossen ist und somit die aktiven Stellen am Katalysator für die FDCA-Bildung zur Verfügung stehen. Allerdings hört die FDCA-Bildung auch eher auf, sodass eine

maximale FDCA-Ausbeute A_{FDCA} von 65 % erreicht wurde. Im Falle von Na_2CO_3 konnte hingegen eine A_{FDCA} von 76 % erzielt werden. Die Ursache für die geringere FDCA-Ausbeute könnte ebenfalls der höhere pH-Wert in der NaOH-Lösung sein, sodass am Anfang mehr HMF zu Nebenprodukten reagiert, als im Fall der weniger basischen Na_2CO_3 -Lösung. So lag der pH-Wert im Fall von NaOH immer >13 , im Fall von Na_2CO_3 erst bei 10,5 und fiel im Reaktionsverlauf auf 9,4 ab. Dabei muss beachtet werden, dass die Genauigkeit der pH-Messung bei hohen pH-Werten nachlässt, weshalb die Messergebnisse eher relativ zu betrachten sind.

Visuell lässt sich die Oxidation gut verfolgen, da sich die zu Beginn HMF-braune Reaktionslösung im Reaktionsverlauf entfärbte und am Ende eine blassgelbe Lösung ergab. Die nach der Reaktion mittels konzentrierter HCl ausgefällte FDCA weist ebenfalls diese Farbe auf.

Verglichen mit literaturbekannten FDCA-Ausbeuten aus → Tabelle 3, Seite 17 wurde mit $<80\%$ FDCA nur relativ wenig FDCA gebildet. Ursache hierfür könnte wiederum die Instabilität von HMF im basischen Milieu bei hohen Temperaturen sein. Deshalb lieferte auch eine zweistufige Oxidation erst bei niedrigen Temperaturen zu FCA und dann bei hohen Temperaturen zu FDCA bessere Ergebnisse, da FCA deutlich stabiler ist.^[9, 78] Dieser Effekt wurde in der Literatur teilweise unbewusst erreicht, da das HMF im Allgemeinen schon am Anfang vorgelegt wurde und in der Aufheizphase zu FCA reagieren konnte. Ebenfalls lag die Katalysatorkonzentration in diesen Arbeiten 2-10 fach höher.

Deshalb wurde ein Versuch durchgeführt, wobei sich das HMF schon am Anfang im Reaktor befindet und die Katalysatorkonzentration verdoppelt ist (Abbildung 37). Dabei fiel auf, dass sich die ursprünglich hellbraune HMF-Lösung durch Basenzusatz dunkelbraun färbt. Durch HPLC-Messung vor und nach der Basenzugabe wurde festgestellt, dass nach der Basenzugabe die HMF-Konzentration etwas niedriger lag. Der Grund für dieses Verhalten konnte nicht festgestellt werden, da keine weiteren Signale im Chromatogramm sichtbar waren. Ursache für die Farbintensivierung könnten farbverstärkende (auxochrome) Gruppen in löslichen Huminen sein, die im eingesetzten HMF (Südzucker, $>90\%$) enthalten sind und nicht via HPLC detektierbar sind. Als Ausgangskonzentration wurde deshalb immer die HMF-Konzentration vor Basenzugabe zur Berechnung von Umsatz und Ausbeute herangezogen.

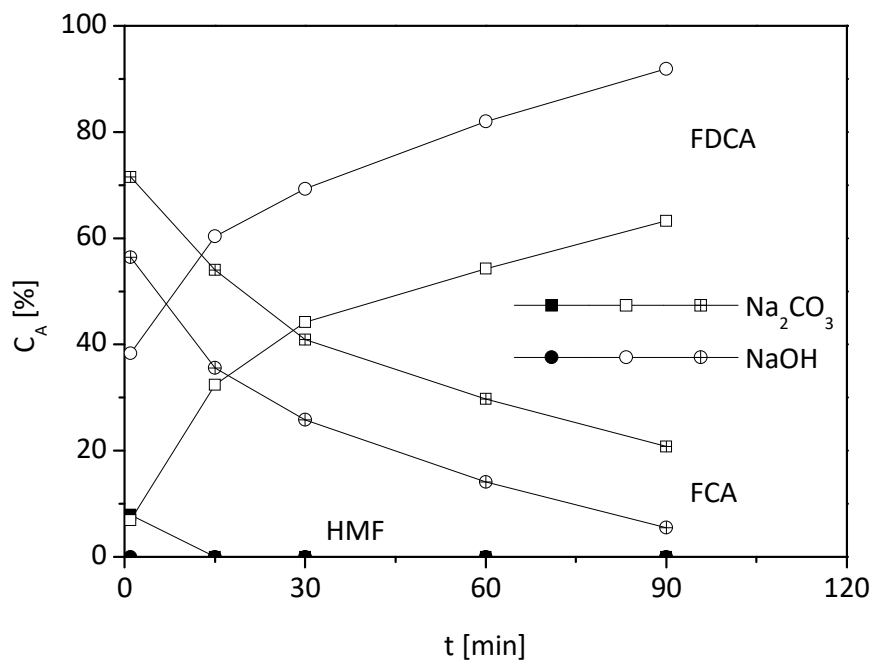


Abbildung 37: Oxidation von HMF (0,1 M HMF, 0,4 M Na₂CO₃ bzw. NaOH, 100 °C, 20 bar O₂, 40 g/l 0,1AuPt (entspricht r_K von 490). Aufheizzeit 15 min).

Der erste Datenpunkt (0 min) spiegelt dabei die erste Probe nach Erreichen der Reaktionstemperatur, 15 min nach Einschalten der Heizung, wider. In diesen 15 min ist dabei der größte Teil des vorgelegten HMFs aufgebraucht und hat sich zu FCA und FDCA umgesetzt. Im Fall von NaOH sind noch 57 % und im Fall von Na₂CO₃ 72 % FCA vorhanden. Des Weiteren hat die FDCA-Bildung eingesetzt, wobei unter Einsatz von NaOH schon 38 %, im Fall von Na₂CO₃ 8 % gebildet wurden. In Summe setzt sich damit HMF mit NaOH zu 95 % und mit Na₂CO₃ zu 90 % zu FCA und FDCA um. Da keine Zwischenprodukte in der HPLC nachgewiesen wurden, wird davon ausgegangen, dass die in der Bilanz fehlende Menge noch am Katalysator adsorbiert ist.

Im weiteren Verlauf wird mit beiden Basen kontinuierlich FCA verbraucht und FDCA gebildet, wobei die Konzentrationskurven annähernd parallel verlaufen. Nach 90 min ist im Fall von NaOH ein nahezu quantitativer Umsatz zu FDCA erfolgt, mit Na₂CO₃ ist die Reaktion noch nicht komplett abgeschlossen. Aus dem Kurvenverlauf und der Bilanz lässt sich aber schließen, dass etwa 80-90 % FDCA-Ausbeute zu erwarten ist. Ursache für die schlechtere Ausbeute bei Einsatz von Na₂CO₃ ist vermutlich der niedrige pH-Wert von <10, der sich im Reaktionsverlauf einstellt. Im Fall von NaOH liegt er hingegen auch am Reaktionsende bei 12-13, ist also um 2-3 Größenordnungen höher. Dieses Ergebnis deckt sich mit den

Forschungen an Goldkatalysatoren aus der Literatur, dass diese einen relativ hohen pH-Wert für eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit erfordern.^[78, 109]

Im Gegensatz zum vorherigen Versuch wirkt sich ein höherer pH-Wert positiv auf die FCA/FDCA-Ausbeute aus. Der Grund hierfür liegt im zweistufigen Reaktionsmechanismus der Oxidation von HMF und der unterschiedlichen Stabilität von HMF und seinen Folgeprodukten. HMF selbst ist sehr instabil in Anwesenheit von Basen bei höherer Temperatur, die Folgeprodukte FCA und FDCA hingegen sind wesentlich stabiler. HMF kann aber bei niedrigerer Temperatur sehr selektiv zu FCA umgesetzt werden, was auch innerhalb der Aufheizphase geschieht. Im vorherigen Versuch wurde HMF direkt bei Reaktionstemperatur zugegeben, weshalb verstärkt Nebenreaktionen auftreten.

Letztendlich zeigt sich, dass sich mit NaOH schnellere und höhere FDCA-Ausbeuten erzielen lassen, wenn der Versuchsaufbau etwas modifiziert wird. Dieses Ergebnis deckt sich mit der Arbeit von Verdeguer et al., in der ebenfalls festgestellt wurde, dass sich direktes OH⁻ besser als indirektes OH⁻ via Carbonat für die HMF-Oxidation eignet.^[110] Des Weiteren konnte in einem anschließenden Versuch der Basenverbrauch auf 0,3 M NaOH reduziert werden, ohne dass sich die FDCA-Ausbeute verringerte (Abbildung 38, Konzentrationskurve für 100 °C). Da der Einsatz von Na₂CO₃ keinen Vorteil brachte und sich die Reaktionszeit verlängerte, wurden alle weiteren Versuche mit 0,3 M NaOH durchgeführt.

5.2.1.2 Einfluss der Temperatur

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die FDCA-Bildung untersucht (Abbildung 38). Hierfür wurden die vorherigen Versuchsparameter (0,1 M HMF, 0,3 M NaOH, 20 bar O₂, 40 g/l 0,1AuPt) beibehalten und der Versuch im Bereich von 60 °C-120 °C durchgeführt.

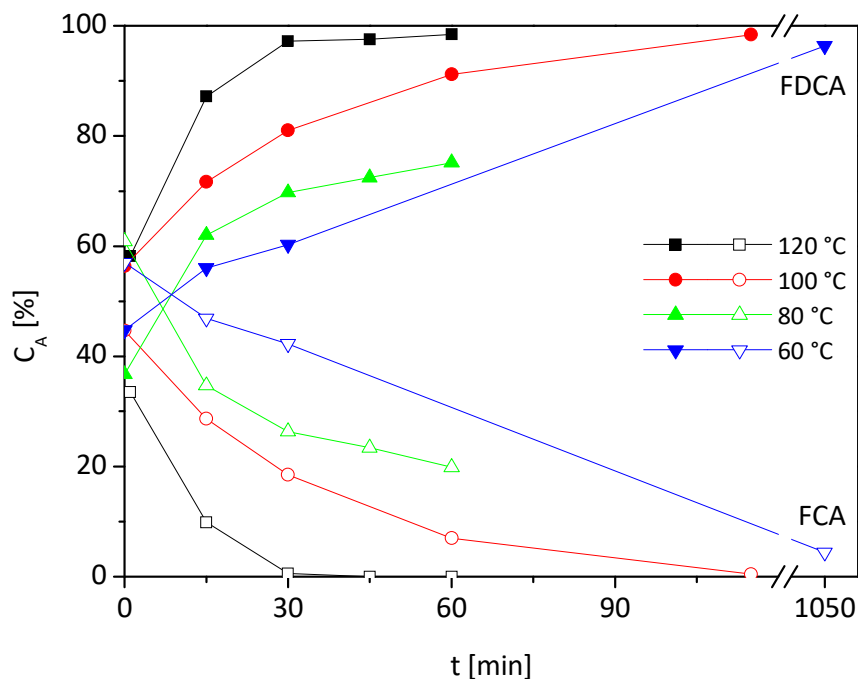


Abbildung 38: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die FDCA-Bildung (0,1 M HMF, 0,3 M NaOH, 20 bar O₂, 40 g/l 0,1AuPt, Aufheizzeit 15 min).

Bei allen Temperaturen wird HMF schon innerhalb der 15 min Aufheizphase komplett verbraucht, weshalb der Konzentrationsverlauf nicht dargestellt ist. Dabei wird HMF bei allen Versuchen bis zum eigentlichen Reaktionsstart bei 0 min zu >95 % zu FCA und FDCA umgesetzt, wobei der Anteil an FDCA mit steigender Temperatur von 45 % bei 60 °C zu 58 % bei 120 °C zunimmt. Auch im weiteren Verlauf wird deutlich, dass die Oxidation von FCA zu FDCA wesentlich von der Temperatur bestimmt wird. So ist die Reaktion bei 120 °C nach 60 min abgeschlossen, bei 100 °C dauert die Reaktion doppelt so lang und ist nach 120 min abgeschlossen. Die Selektivität von FCA zu FDCA ist jedoch im betrachteten Temperaturbereich unwesentlich von der Temperatur abhängig und bleibt konstant >95 %, was in Übereinstimmung mit der Literatur ist.^[78]

5.2.1.3 Einfluss von Platin auf die Oxidation von HMF

Neben dem Katalysator 0,1AuPt wurde auch ein platinfreier Katalysator 0,1Au hergestellt und für die Oxidation von HMF untersucht (Abbildung 39).

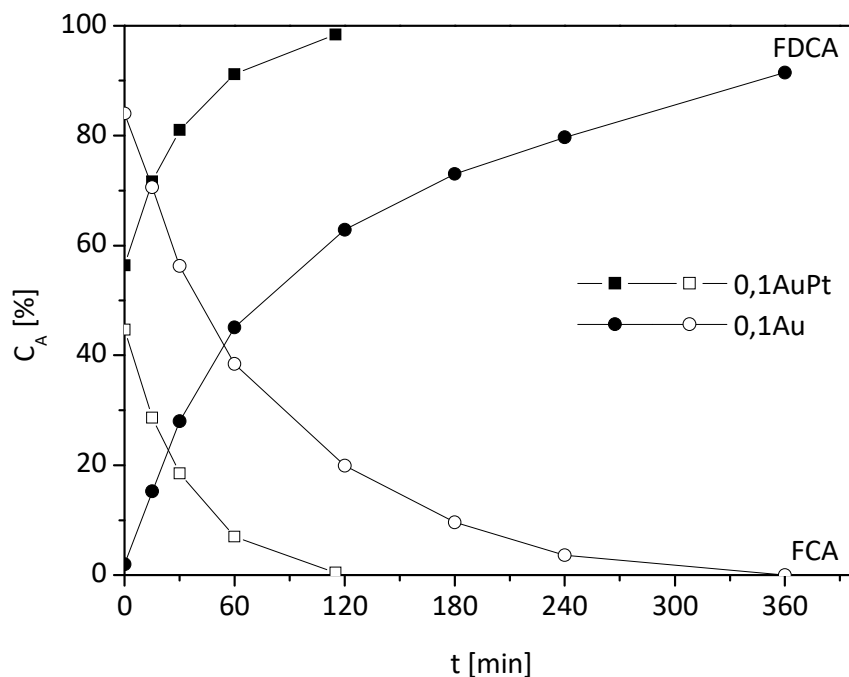


Abbildung 39: Vergleich der Katalysatoren 0,1Au und 0,1AuPt für der HMF-Oxidation (0,1 M HMF, 0,3 M NaOH, 100 °C, 20 bar O₂, 40 g/l Katalysator, Aufheizzeit 15 min).

Auch hier wird innerhalb der 15 min Aufheizzeit das komplette HMF zu FCA und FDCA umgesetzt, wobei der Umsatz mit dem Katalysator 0,1AuPt quantitativ erfolgt, mit 0,1Au zu 86 %. Der Unterschied zwischen den Katalysatoren ist der Anteil von gebildeter FDCA. So bildet sich mit dem platinhaltigen Katalysator 58 % FDCA, mit dem platinfreien Katalysator hingegen nur 2 % FDCA. Der weitere Umsatz der FCA zu FDCA erfolgt mit beiden Katalysatoren konstant mit fortschreitender Versuchszeit, sodass nach 90 min im Fall von 0,1AuPt nahezu quantitativ FDCA entstanden ist. Im Fall von 0,1Au wird erst nach 300 min das komplette FCA verbraucht und es hat sich 91 % FDCA gebildet. Die pH-Messung der einzelnen Proben ergibt in beiden Fällen nur einen Abfall von pH 13 auf 12, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass keine pH-Limitierung auftrat.

Die Katalysatoren unterscheiden sich in der Reaktionsgeschwindigkeit der FCA-Oxidation zu FDCA und der FDCA-Ausbeute am Ende der Reaktion. Dabei bewirkt der Pt-Zusatz eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, wobei auch die Selektivität zu FDCA positiv beeinflusst wird. Da das Zwischenoxidaionsprodukt HFCA als Monomer für die Polymersynthese ebenfalls von Interesse sein könnte, kann durch Anpassung der Betriebsparameter mit dem 0,1Au-Katalysator dieses gezielt hergestellt werden. So wird bei

60 °C mit 0,2 M NaOH nach 30 min eine HFCA-Ausbeute von 94 % erzielt (FDCA 2 %, FFCA <1 %).

5.2.1.4 HMF-Oxidation ohne Katalysator

Laut Literatur sollte sich HMF in Abwesenheit von Katalysator zu Huminen zersetzen und in Anwesenheit von CeO₂ zu einem kleinen Teil zu FCA umsetzen.^[9, 111] Um diesen Sachverhalt zu überprüfen, wurde die Reaktion in Abwesenheit von Katalysator bzw. nur mit Anwesenheit des Trägers CeO₂ durchgeführt (Tabelle 7). Zum Vergleich sind noch die besten Ergebnisse aus der Oxidation mit Katalysator aufgeführt.

Tabelle 7: HMF-Oxidation im Vergleich ohne und mit Katalysator und CeO₂ (120 min Reaktionszeit, 0,1 M HMF, 0,3 M NaOH, 100 °C, 20 bar O₂, 40 g/l Katalysator, Aufheizzeit 15 min).

	U _{HMF}	A _{FCA}	A _{FDCA}	S _{FCA} +S _{FDCA}
ohne Kat.	86 %	8 %	6 %	16 %
nur CeO ₂	95 %	19 %	28 %	49 %
0,1AuPt	100 %	1 %	98 %	99 %
0,1Au	100 %	20 %	63 %	83 %

Wenn weder Katalysator noch CeO₂ im System enthalten sind, wird HMF während der Reaktion verbraucht, wobei sich die Reaktionslösung aufgrund der Bildung von den eingangs erwähnten Huminen verdunkelt und sich sehr viele unbestimmte Verbindungen in der HPLC nachweisen lassen. Im Gegensatz zur bereits erwähnten Literatur wird ohne Katalysator 8 % FCA bzw. 6 % FDCA erhalten. Dies deckt sich jedoch mit Beobachtungen von Neațu et al., wobei dieser wesentlich höhere FCA-Ausbeuten >50 % innerhalb von 24 h bei 90 °C erhalten hat.^[57] Diese Unterschiede der FCA-Ausbeuten liegen in den Reaktionsbedingungen begründet, da diese Reaktion vermutlich über die Cannizarro-Reaktion (→ 3.3.1 FDCA-Synthese, Seite 15) verläuft. In erstgenannter Literatur wurde bei niedrigeren Temperaturen gearbeitet, in letztgenannter ein wesentlich höheres HMF:Base-Verhältnis von 1:8 verwendet.

Mit reinem CeO₂ werden in der Literatur ca. 20 % FCA erhalten, ohne dass die Entstehung von FDCA beobachtet wurde.^[9] Im Vergleichsversuch allerdings, wird neben 19 % FCA auch 28 % FDCA erhalten. Grund für die FDCA-Bildung ist vermutlich die etwas höhere

Reaktionstemperatur (100 °C zu 70 °C) und wesentlich höhere CeO₂-Konzentration von 40 g/l im Vergleich zu 2 g/l.

Wie sich gezeigt hat, läuft die HMF-Oxidation nur mit einem geeigneten Katalysator effizient ab. Da der eingesetzte Katalysator nur eine geringe Metallbeladung aufweist, wird eine relativ hohe Feststoffkonzentration von 40 g/l eingesetzt, um ein mit der Literatur vergleichbares r_K zu erhalten. Die zusätzliche katalytische Aktivität des redoxaktiven Trägers CeO₂ macht sich deshalb im Gegensatz zur Literatur bemerkbar und sollte für weitere Katalysatorentwicklungen berücksichtigt werden.

5.2.1.5 HMF-Oxidation im nichtwässrigen System

Zusätzlich zur wässrigen Oxidation, besteht die Möglichkeit HMF auch im nichtwässrigen System zu oxidieren. Findet diese dabei in Methanol statt, entsteht statt FDCA der entsprechende Ester. Der Vorteil besteht darin, dass das so erhaltene 2,5-Dimethylfurandicarboxylat (DMFDC) besser in der Reaktionslösung löslich ist und damit keine zusätzliche Base zum Lösen benötigt wird.^[112]

Zunächst wurde die Reaktion mit den bisher üblichen Bedingungen durchgeführt (0,1 M HMF, 0,3 M NaOH, 120 °C, 20 bar O₂, 40 g/l 0,1AuPt), nur dass statt Wasser und NaOH, Methanol und NaOMe zum Einsatz kamen und auf die Analytik mittels GC/MS zurückgegriffen wurde. Dabei kommt es zum Komplettumsatz des HMFs, jedoch werden nur 2 % DMFDC gebildet, wobei keine weiteren Reaktionsprodukte detektiert werden. Da in dem System alle Säuren als Ester vorliegen müssten und somit verdampfbar wären, ist davon auszugehen, dass sich aus dem HMF Zersetzungsprodukte gebildet haben, die am Katalysator adsorbiert sind.

Für einen weiteren Versuch wurden auf die Reaktionsbedingungen von Taarning und Gorbanev zurückgegriffen, die bei etwas höherer Temperatur, höherem r_K und wesentlich weniger Base gearbeitet hatten (Abbildung 40).^[86, 112]

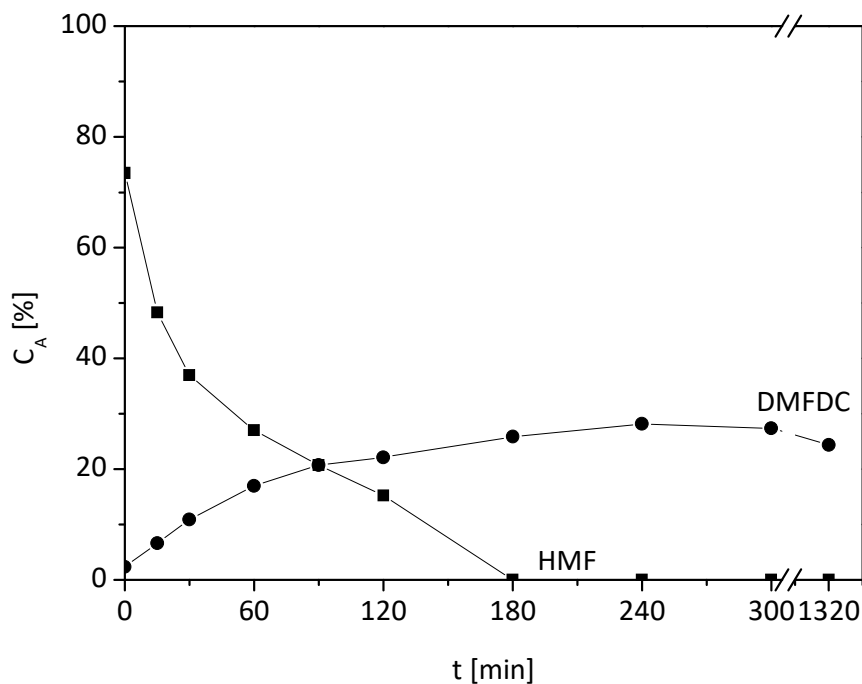


Abbildung 40: HMF-Oxidation in MeOH angelehnt an Gorbanev (0,3 M HMF, 24 mM NaOMe, 130 °C, 20 bar O₂, 118 g/l 0,1Au ($r_K = 230$), Aufheizzeit 15 min).^[86]

Beim Erreichen der Reaktionstemperatur nach 15 min sind noch 74 % des HMFs enthalten, wobei sich 2 % DMFDC bildeten. Andere Produkte wurden nicht detektiert, weshalb davon ausgegangen wird, dass diese noch am Katalysator adsorbiert sind, da dieser in einer sehr hohen Konzentration vorlag. Mit Fortschreiten der Reaktion nimmt die HMF-Konzentration stärker ab, als die DMFDC-Konzentration zunimmt, sodass nach 180 min das komplette HMF verbraucht ist, sich aber nur 26 % DMFDC gebildet haben. Eine Möglichkeit wäre, dass die Zwischenoxidationsstufen des HMFs schlecht in Methanol löslich sind und deshalb am Katalysator verbleiben. Allerdings zeigt sich im weiteren Verlauf bis 240 min, dass die DMFDC-Konzentration nur noch leicht auf 28 % zunimmt, was bedeutet, dass es eher zu einer HMF-Zersetzung kommt. Bei Reaktionszeiten >300 min nimmt die DMFDC-Konzentration wieder langsam ab.

Letztendlich konnte nur eine DMFDC-Ausbeute von 28 % erzielt und somit nicht annähernd das Ergebnis von Gorbanev mit 81 % isolierter Ausbeute reproduziert werden. Ein wesentlicher Unterschied zu Gorbanev ist der eingesetzte Katalysator. In seinen Arbeiten kam ein kommerzieller Katalysator mit 1 Gew.-% Au zum Einsatz, der nicht mehr verfügbar ist. Deshalb wurde ein Katalysator mit 1 Gew.-% Au nach der üblichen Vorgehensweise selbst hergestellt und der Oxidationsversuch wiederholt. Innerhalb von 240 min werden allerdings

nur 16 % des eingesetzten HMFs umgesetzt und es kann kein DMFC nachgewiesen werden. Da mit diesem Katalysator ebenfalls nicht das Ergebnis von Gorbanev reproduziert werden konnte, ist davon auszugehen, dass dieser ungeeignet für die Reaktion ist. Deshalb wäre der Katalysator für weitere Versuche im Methanolsystem zu modifizieren.

5.2.2 Oxidation von einer wässrigen HMF-Lösung aus der HMF-Synthese

Da die vorherigen Versuche zeigten, dass die Oxidation von reinem HMF sehr gut durchführbar ist, wurde versucht, diese auf eine HMF-Lösung aus der HMF-Synthese zu übertragen. Die hierfür benötigte HMF-Lösung stammt aus der HMF-Dehydration aus dem Festbettreaktor, bei der zunächst HFIP mit Hilfe des Rotationsverdampfers abgezogen wurde. Mittels HPLC wurde die HMF-Konzentration dieser Lösung bestimmt und wieder auf 0,1 M HMF verdünnt. Des Weiteren waren Fructose (3 mM), Ameisensäure (6 mM) und Lävulinsäure (3 mM), sowie nicht identifizierbare Nebenprodukte, wie wasserlösliche Humine, enthalten.

Nachdem NaOH zu dieser Lösung hinzugegeben wurde, fiel auf, dass sich die Farbe der vormals sauren Reaktionslösung von gelb-braun zu einem dunklen Rot verfärbte und nicht wie bei reinem HMF nur zu einer leichten Verdunklung führte (Abbildung 41).



Abbildung 41: pH-Abhängigkeit der Farbe der Lösung: saure (links) und basische (zweite von links) HMF-Lösung (Südzucker, >90 %) und saure (zweite von rechts) und basische (rechts) HMF-Lösung aus der HMF-Synthese.

Dieser Prozess ist reversibel: wenn die rote Lösung wieder angesäuert wird, verfärbt sie sich wieder nach gelb-braun. Vermutlich wird dieser halochrome Effekt (Farbänderung aufgrund einer Ladungszustandsänderung des farbgebenden Moleküls) durch noch enthaltene Humine hervorgerufen, die aus konjugierte Systeme aufgebaut sind und auxochrome (farbgebende) Gruppen wie OH besitzen.^[20]

Des Weiteren wurden die Versuchsbedingungen angepasst. Da später der pH-kontrollierte Reaktor genutzt werden sollte, da er auch ein größeres Reaktionsvolumen ermöglicht, wurde im 300 ml Reaktor der Sauerstoffdruck von 20 bar auf 8 bar reduziert. Im Vergleich zu der Synthese bei 20 bar O₂ lief in einem Versuch bei 8 bar O₂ die Reaktion etwas langsamer ab,

aber es wurden nach längerer Reaktionszeit die gleichen Ausbeuten erhalten, was in Übereinstimmung mit der Literatur ist.^[78, 109]

Der Reaktionsverlauf für die Umsetzung von einer HMF-Reaktionslösung aus der HMF-Synthese im 300 ml-Reaktor bei 8 bar O₂ ist in Abbildung 42 zu sehen.

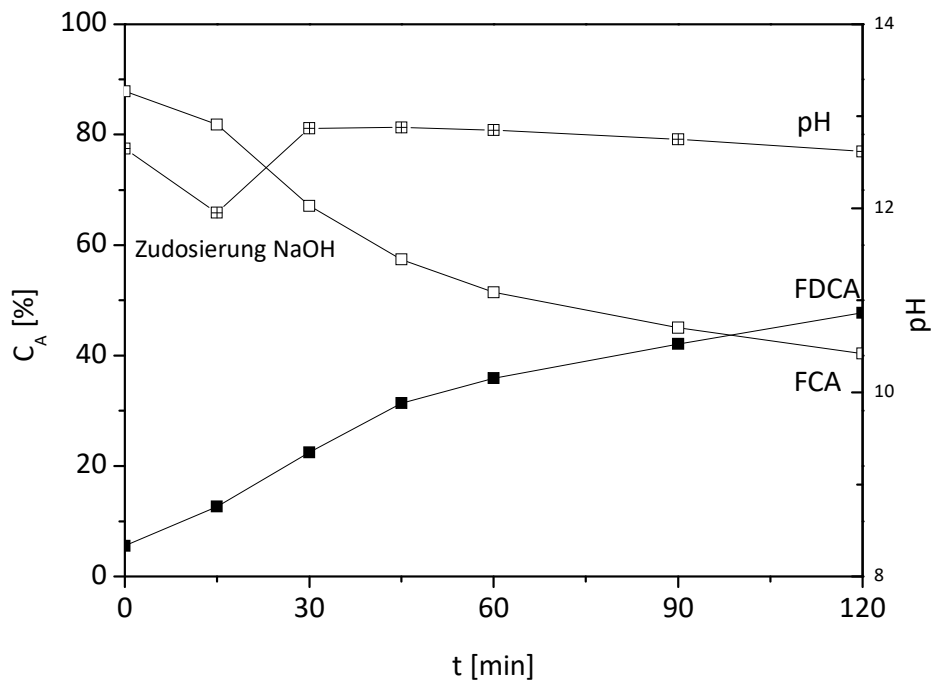


Abbildung 42: Reaktionsverlauf Oxidation einer wässrigen HMF-Reaktionslösung aus der HMF-Synthese. Nach 15 min wurde nochmals NaOH zugegeben (Reaktionslösung: 81 mM HMF, 3 mM Fructose, 6 mM AS, 3 mM LS, 0,3 M NaOH, 100 °C, 8 bar O₂, 40 g/l 0,1AuPt, Aufheizzeit 15 min).

Wie auch bei der Oxidation von reinem HMF ist nach der Aufheizphase (15 min) das komplette HMF verschwunden. Es hat sich zu FCA und FDCA umgesetzt, wobei die Selektivität mit 91 % etwas geringer ist als bei der Oxidation von reiner HMF-Lösung mit >99 %.

Im weiteren Reaktionsverlauf fällt auf, dass der pH-Wert deutlich abnimmt, weshalb nach 15 min 50 % der vorher eingesetzten NaOH-Menge zudosiert wurde. Danach ist er nur noch sehr leicht gesunken. Die FDCA-Bildung und der FCA-Verbrauch finden kontinuierlich statt, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Oxidation mit reinem HMF deutlich geringer ist. So werden nach 120 min lediglich 48 % FDCA und 40 % FCA gebildet, was nicht an die nahezu quantitativen Ausbeuten in der reinen HMF-Oxidation heranreicht.

Ursache für den erhöhten Basenverbrauch, der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit und schlechteren FDCA-Ausbeute könnten Konkurrenzreaktionen und –adsorptionen am

Katalysator sein. So ist vorstellbar, dass neben HMF noch Fructose, Lävulinsäure und die nicht identifizierbaren Nebenprodukte wie Humine oxidiert werden bzw. den Katalysator desaktivieren.

Um den Einfluss von Fructose, Ameisensäure (AS) und Lävulinsäure (LS) auf die Reaktion zu klären, wurden jeweils HMF-Oxidationsversuche nach Standardbedingungen im Beisein von jeweils 10 mM einer der Substanzen durchgeführt.

Im Fall von Fructose ergibt sich folgender Versuchsverlauf (Abbildung 43):

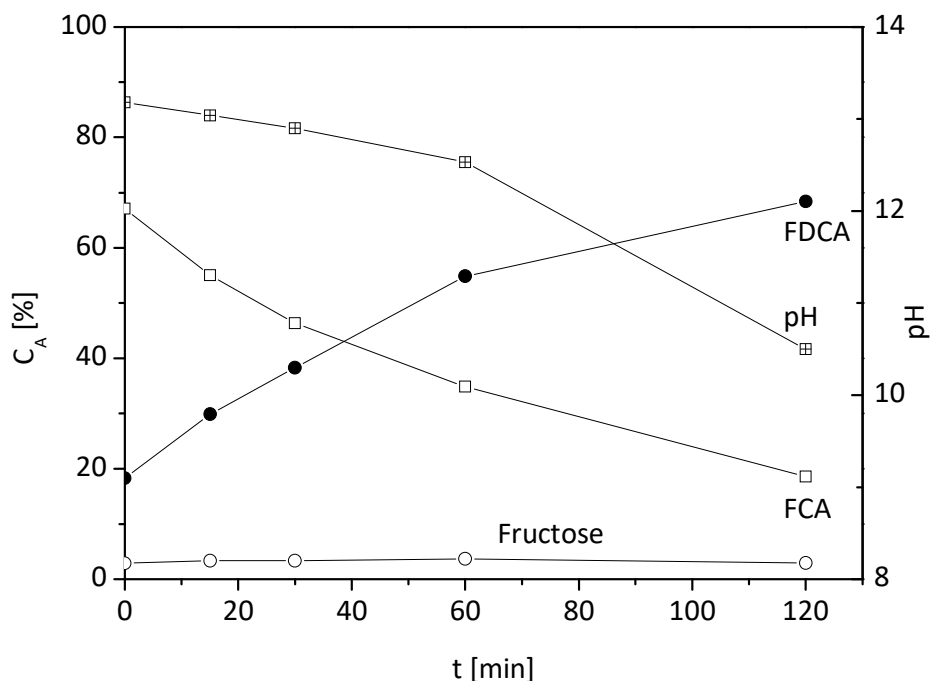


Abbildung 43: HMF-Oxidation im Beisein von Fructose mit 0,1AuPt (0,1 M HMF, 0,3 M NaOH, 10 mM Fructose, 100 °C, 8 bar O₂, 40 g/l Katalysator, Aufheizzeit 15 min).

Dabei zeigt sich, dass bereits in der Aufheizphase die komplette Fructose umgesetzt wurde und HMF zu 85 % zu FCA und FDCA oxidiert worden ist. Dabei werden aus Fructose sehr viele verschiedene Nebenprodukte gebildet, weshalb eine Konzentrationsbestimmung in dem niedrigen Konzentrationsbereich schwierig ist und von einem Vollumsatz ausgegangen werden kann. Im Vergleich zur Oxidation ohne Fructose (Abbildung 39), ist die Oxidation von HMF zu FDCA deutlich langsamer, so ist die Reaktion nach 120 min noch nicht abgeschlossen. Eine Erklärung für die langsamere Reaktion könnte der beobachtete pH-Wert liefern, der signifikant auf unter 11 abgesunken ist. Das bedeutet, dass durch die Oxidation von Fructose ebenfalls Hydroxid verbraucht wurde und somit nicht für die Oxidation zur

FDCA zur Verfügung steht. Laut Literatur sind Produkte dieser Oxidation u.a. Ameisensäure, Glycolsäure und verschiedene Zuckersäuren, was aber nicht genauer betrachtet wurde.^[113]

Durch die Wiederholung des Versuchs mit dem 0,1Au-Katalysator wurde untersucht, ob dieser selektiver für die Bildung von FDCA ist und weniger Fructose umsetzt (Abbildung 44). Grund für diese Annahme war die Arbeit von Mirescu, bei der festgestellt wurde, dass mit einem reinen Goldkatalysator keine Fructoseoxidation möglich ist.^[114]

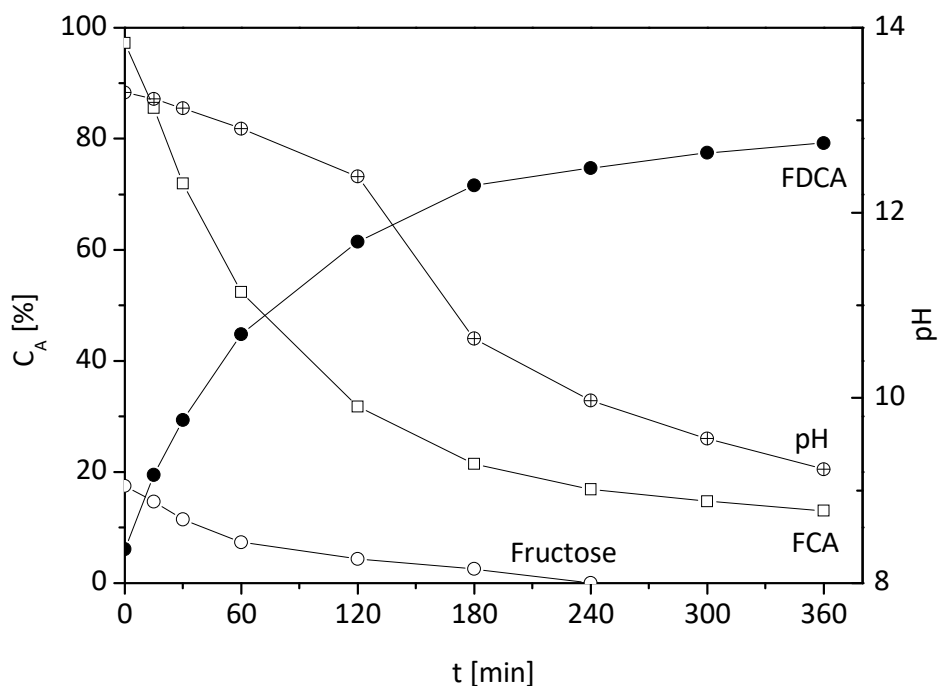


Abbildung 44: HMF-Oxidation im Beisein von Fructose mit 0,1Au (0,1 M HMF, 0,3 M NaOH 10 mM Fructose, 100 °C, 8 bar O₂, 40 g/l Katalysator, Aufheizzeit 15 min).

Es zeigt sich, dass während der Reaktion ebenfalls Fructose komplett verbraucht wird, auch wenn es langsamer geschieht. Vermutlich ist das auf die drastischeren Versuchsbedingungen als bei Mirescu zurückzuführen (40 °C, pH 9), was im Einklang zur Literatur steht, bei der eine Fructoseoxidation im starkbasischem Milieu auch ohne Katalysator stattfindet (50 °C, 50 mM KOH \approx pH 12,7).^[113, 114] Ansonsten ähneln die Konzentrationskurven denen vom Standardversuch ohne Fructose (Abbildung 39). Allerdings wird nach 360 min nur 79 % FDCA gebildet, die Selektivität zu FDCA und FCA liegt bei vergleichbaren 92 %. Erklärbar ist dieser Sachverhalt wieder mit dem erhöhten Bedarf an Hydroxid durch die Fructoseoxidation, welche zum Abfall des pH von >13 auf <10 führt, wodurch die FCA-Oxidation nicht vollständig stattfinden kann.

Letztendlich oxidieren beide Katalysatoren Fructose und die vollständige FCA Konversion kommt aufgrund der fehlenden Hydroxidionen zum Erliegen. Dabei wird mit dem 0,1Au-Katalysator die dreifache Reaktionszeit im Vergleich mit dem 0,1AuPt-Katalysator für ein gleiches Ergebnis benötigt.

Da die Fructoseoxidation mit beiden Katalysatoren auftritt, wurde im nächsten Versuch untersucht, ab welcher Temperatur die Fructoseoxidation stattfindet. Hierfür wurde die Aufheizphase von 15 min auf 40 min verlängert und ab dem Erreichen von 20 °C (nach ca. 1-2 min) alle 10 °C eine Probe entnommen und analysiert (Abbildung 46 und Abbildung 46). Der pH-Wert hat sich während der Aufheizphase kaum verändert und bleibt >13. Da in diesem pH-Bereich die pH-Messung sehr ungenau ist, wurde auf eine Darstellung des zeitlichen Verlaufs verzichtet.

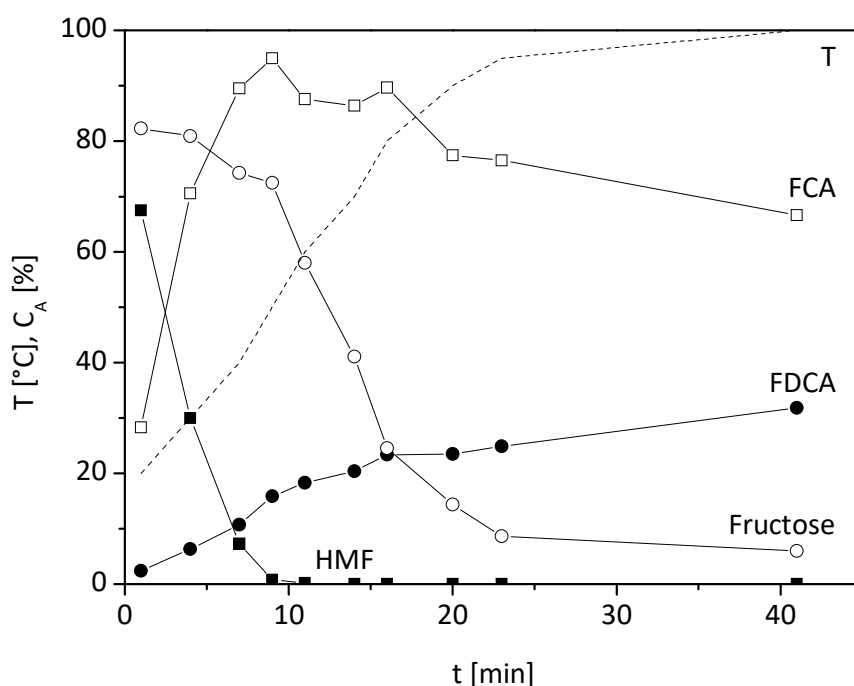


Abbildung 45: HMF-Oxidation im Beisein von Fructose mit 0,1AuPt während der Aufheizphase (0,1 M HMF, 0,3 M NaOH, 10 mM Fructose, 20-100 °C, 8 bar O₂, 40 g/l Katalysator).

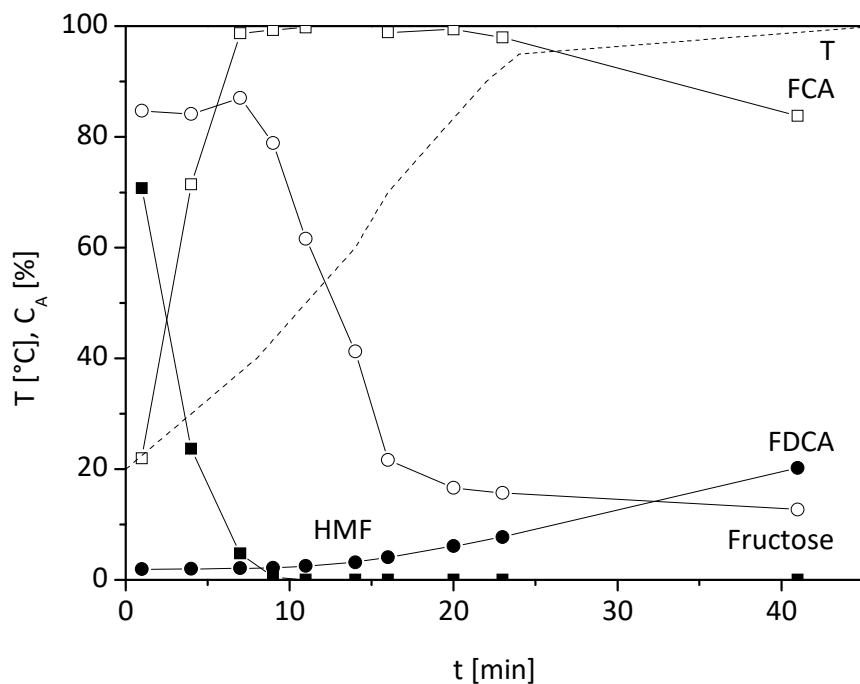


Abbildung 46: HMF-Oxidation im Beisein von Fructose 0,1Au während der Aufheizphase (0,1 M HMF, 0,3 M NaOH, 10 mM Fructose, 20-100 °C, 8 bar O₂, 40 g/l Katalysator).

Bei beiden Katalysatoren ist am Startpunkt bei 20 °C bereits 30 % des ursprünglichen HMFs zu FCA umgesetzt. Das lässt sich dadurch erklären, dass bis zur ersten Probenahme etwa 1-2 min vergehen und zeigt, wie schnell die Umsetzung von HMF zu FCA ist. Allerdings sind auch 20 % der Fructose nicht mehr in der Lösung nachweisbar. Aufgrund der hohen Feststoffkonzentration des Katalysators von 40 g/l ist eine Adsorption der fehlenden Fructose auf den Katalysatorträger vorstellbar. Bestätigt wird diese Annahme dadurch, dass die verringerte Fructosekonzentration zunächst gleich bleibt und erst ab 40-50 °C (10 min) ein deutlicher Abfall auftritt, was auf eine Oxidation der Fructose hinweist. Dabei ist der Oxidationsstart von Fructose bei dem platinfreien Katalysator stärker ausgeprägt als bei platinhaltigen, der auch schon <40 °C partiell Fructose oxidiert. Die Beobachtung, dass bei reinen Goldkatalysatoren die Oxidation von Fructose bei 40 °C nicht stattfindet, deckt sich auch mit vorherigen Arbeiten am Institut.^[114]

C_{Fructose} fällt ab 40-50 °C (7-11 min) bei beiden Katalysatoren linear ab, wobei Konzentrationswerte von unter 10 % bzw. 1 mM mittels HPLC in diesen Proben aufgrund von Peaküberlagerungen nicht bestimmt werden können. Deshalb ist von einem Vollumsatz der Fructose bei 100 °C auszugehen.

Bei beiden Versuchen verringert sich der pH-Wert nur unwesentlich und liegt stets >13 , obwohl sich Fructose abbaut. Das deutet darauf hin, dass Fructose bei 50-60 °C nur partiell oxidiert wird und sich die Folgeprodukte erst bei höheren Temperaturen bzw. längeren Reaktionszeiten umsetzen und die Hauptmenge an Hydroxid verbrauchen.

Bei beiden Katalysatoren ist bis 50 °C (11 min) der Umsatz des kompletten HMFs erfolgt, wobei im Fall von 0,1Au quantitativ FCA und im Fall von 0,1AuPt quantitativ FCA und FDCA entstanden sind. Die Bildung von FCA erfolgte dabei schon ab 20 °C und ist bei beiden Versuchen bei 50 °C (11 min) abgeschlossen. FDCA wird hingegen nur vom platinhaltigen Katalysator ab 20 °C gebildet, ohne Platin erfolgt die Oxidation erst langsam ab ca. 60 °C (14 min) und dann wesentlich schneller ab 95 °C (24 min).

Zusätzlich fällt bei der Oxidation mit dem 0,1Au-Katalysator auf, dass sich das Diagramm in drei Phasen einteilen lässt. Zunächst erfolgt die Oxidation von HMF zu FCA bis 40 °C (7 min), danach wird erst Fructose oxidiert, was bis zum Erreichen von 90 °C (20 min) dauert. Im Anschluss beginnt die Oxidation von FCA. Bei dem 0,1AuPt-Katalysator ist dieses Verhalten weniger gut ausgeprägt, aber immer noch erkennbar. Um zu untersuchen, ob diese Beobachtung tatsächlich ein Effekt des Katalysators darstellt, wurden beide Versuche wiederholt, ohne Fructose zuzugeben (Abbildung 47 und Abbildung 48).

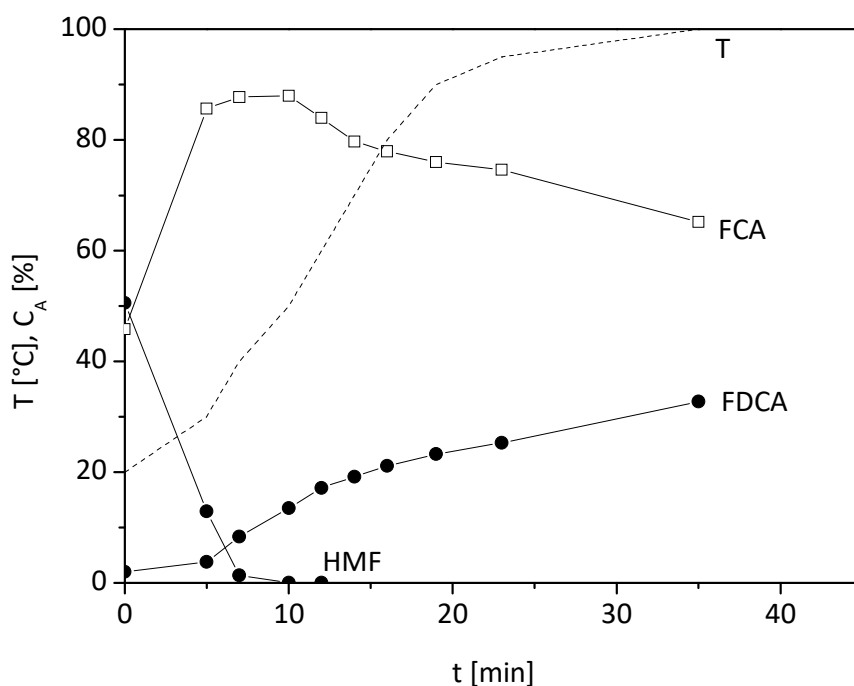


Abbildung 47: HMF-Oxidation mit 0,1AuPt während der Aufheizphase (0,1 M HMF, 0,3 M NaOH, 20-100 °C, 8 bar O₂, 40 g/l Katalysator).

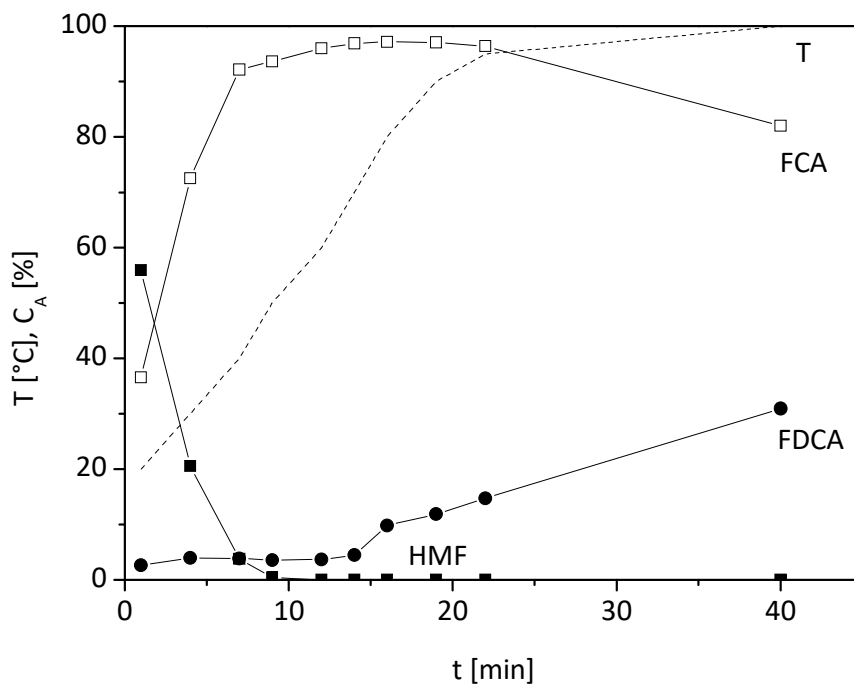


Abbildung 48: HMF-Oxidation mit 0,1Au während der Aufheizphase (0,1 M HMF, 0,3 M NaOH, 20-100 °C, 8 bar O₂, 40 g/l Katalysator).

Im Vergleich zur HMF-Oxidation im Beisein von Fructose besteht kein Unterschied im Reaktionsverlauf. So sind die Kurvenverläufe nahezu identisch, was auch die Zeitpunkte des Endes der HMF- als auch des Beginns der FCA-Oxidation mit einschließt. Der pH-Wert verringert sich wiederum während der Oxidation unmerklich und liegt >13, weshalb er nicht dargestellt ist. Damit wurde nicht bestätigt, dass die scheinbare Oxidationsreihenfolge HMF-Fructose-FCA eine Folge der Katalysatorselektivität ist. Vielmehr scheint sich diese Reihenfolge nur aus den unterschiedlich nötigen Reaktionstemperaturen für eine Oxidation von HMF, Fructose und FCA zu ergeben.

Zusammengefasst erfolgt die Oxidation von Fructose beim platinhaltigen Katalysator schon bei Raumtemperatur, wobei ab 40 °C die Reaktionsgeschwindigkeit stark zunimmt. Beim platinfreien Katalysator erfolgt hingegen die Oxidation von Fructose erst ab 40 °C. Die Oxidation von HMF zu FCA erfolgt bei beiden Katalysatoren schon bei Raumtemperatur, im Fall des platinhaltigen Katalysators auch schon die Oxidation zu FDCA. Der Oxidationsschritt zu FDCA erfolgt mit dem platinfreien Katalysator erst signifikant ab 95 °C. Daher ist es mit beiden Katalysatoren nicht möglich HMF zu FDCA zu oxidieren, ohne dabei Fructose mit umzusetzen. Allerdings hat die Oxidation von Fructose keinen Einfluss auf die Oxidation von

HMF zu FCA bzw. FDCA. Trotzdem ist es sinnvoll, Fructose vollständig bei der HMF-Synthese umzusetzen, bzw. vor der Oxidation zu entfernen.

Die Oxidation im Beisein von LS ergab folgenden Verlauf (Abbildung 49).

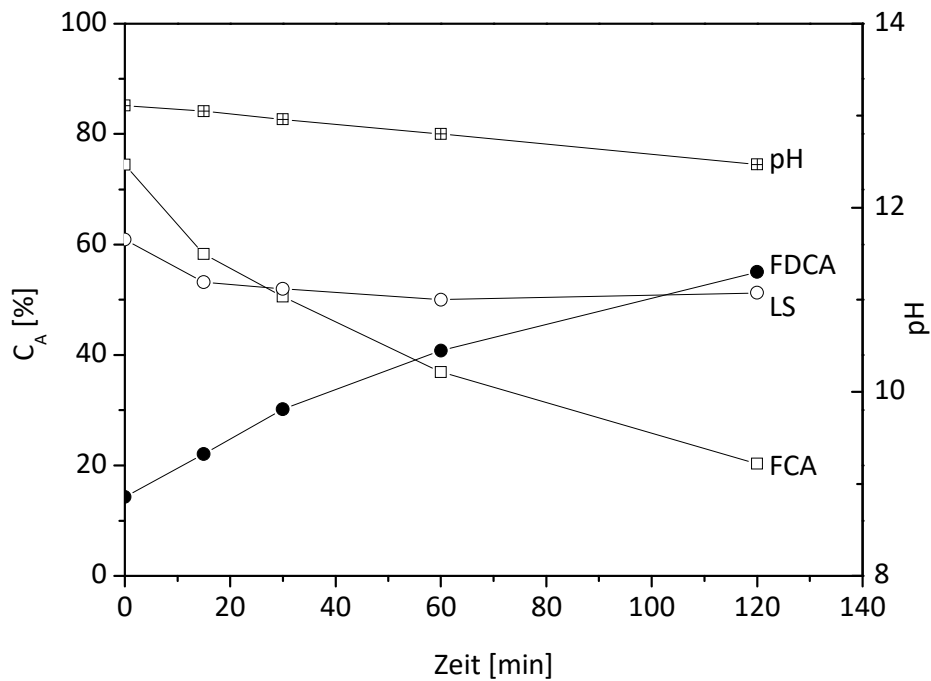


Abbildung 49: HMF-Oxidation im Beisein von LS (0,1 M HMF, 0,3 M NaOH, 10 mM LS, 100 °C, 8 bar O₂, 40 g/l 0,1AuPt-Katalysator, Aufheizzeit 15 min).

Nach der Aufheizzeit von 15 min, bei Reaktionsstart, ist schon das komplette HMF mit einer Selektivität von 89 % zu FDCA und FCA oxidiert worden. Die Selektivität ist etwas schlechter als bei der reinen HMF-Oxidation (Abbildung 39), aber vergleichbar mit der Oxidation im Beisein von Fructose (Abbildung 43). Während dieser Zeit wird LS zu 39 % verbraucht, wobei im Chromatogramm keine neuen signifikanten Peaks auftauchen, die auf Oxidationsprodukte von LS hinweisen. Im weiteren Verlauf der Reaktion wird kontinuierlich FDCA gebildet und FCA verbraucht, wobei nach 120 min 55 % FDCA und noch 20 % FCA in Lösung vorhanden sind. Die Konzentration von LS hat sich während dieser Zeit allerdings kaum verändert, sodass nach 120 min noch 51 % vorhanden ist. Im Vergleich zur reinen HMF-Oxidation, verläuft die Reaktion im Beisein von LS wesentlich langsamer und erzeugt sogar eine niedrigere Ausbeute, als die Oxidation im Beisein von Fructose. Dieses schlechtere Ergebnis ist, im Gegensatz zur Oxidation mit Fructose, nicht unbedingt durch ein Absinken des pH-Werts verursacht, da sich dieser nur leicht auf 12,5 abgefallen ist. Das Absinken der LS-Konzentration während der Aufheizzeit, das Gleichbleiben dieser während der Reaktion

und das Fehlen von Oxidationsprodukten deuten vielmehr darauf hin, dass LS bzw. LS-Oxidationsprodukte an den Katalysator adsorbieren und ihn desaktivieren. Deshalb wurde dieser Versuch nicht mit dem 0,1Au-Katalysator wiederholt, da hier von einem ähnlichen Ergebnis auszugehen ist.

Um eine pH-abhängige Adsorption bzw. Oxidation von LS zu nicht detektierbaren Folgeprodukten auszuschließen, wurde die HMF-Oxidation mit LS im pH-regulierten Reaktor wiederholt (Abbildung 50). Als pH-Wert für die Reaktion wurde 10 ausgewählt, da in vorangegangenen Versuchen am pH-Verlauf festgestellt wurde, dass dieser den Mindestwert für eine erfolgreiche Oxidation zu FDCA darstellt.

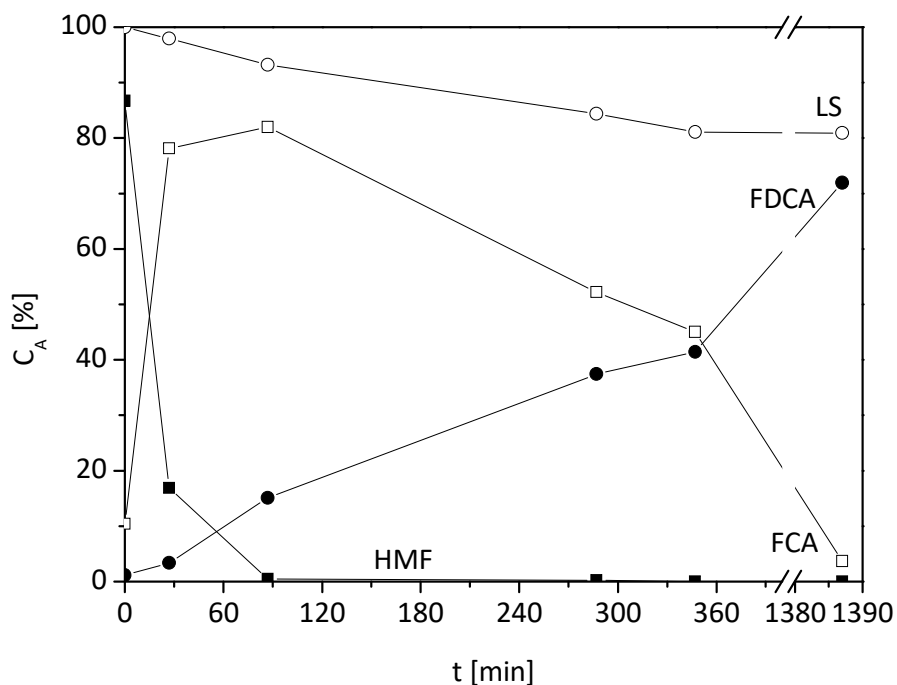


Abbildung 50: HMF-Oxidation im Beisein von LS im pH-kontrollierten Reaktor (0,1 M HMF, 10 mM LS, 95 °C, 8 bar O₂, 40 g/l 0,1AuPt, pH 10, Aufheizzeit 20 min).

HMF wird dabei wesentlich langsamer umgesetzt, sodass es erst nach 90 min vollständig verbraucht ist. Dabei ist es zu 15 % zu FDCA und ca. 80 % zu FCA umgesetzt, was eine Selektivität von 95 % ergibt und somit in einer ähnlichen Größenordnung wie in vorangegangenen Versuchen ist. Im weiteren Reaktionsverlauf wird die Selektivität jedoch wesentlich schlechter, sodass sich am Reaktionsende nur 72 % FDCA-Ausbeute ergibt. Die LS-Konzentration sinkt nur leicht und bleibt im späteren Reaktionsverlauf nahezu konstant, wobei mit 80 % wesentlich mehr LS in Lösung verbleibt, als bei der HMF-Oxidation ohne pH-Regelung. Allerdings wird die Aktivität des Katalysators beeinflusst, wodurch sich die

Reaktionszeit im Vergleich zur reinen HMF-Oxidation (Abbildung 39) deutlich von 120 min auf 23 h verlängert. Da durch die lange Reaktionszeit Nebenreaktionen bzw. FDCA-Zersetzungsreaktionen begünstigt werden, wird nur eine FDCA-Ausbeute von 72 % erzielt.

Der negative Effekt von LS konnte für die HMF-Oxidation durch den Einsatz einer pH-Regulierung nicht kompensiert werden. Deshalb muss diese vor der Reaktion z. B. durch Ionentauscher abgetrennt werden.

Im Anschluss wurde der Einfluss von AS auf die HMF-Oxidation betrachtet (Abbildung 51). Bei den Versuchen zur Oxidation von reinem HMF wurde festgestellt, dass AS auch ein Nebenprodukt der HMF-Oxidation darstellt. Deshalb wurden zwei Versuche miteinander verglichen, bei dem HMF einmal mit und einmal ohne AS oxidiert wurde. Dabei bildeten sich ohne zusätzliche AS während des Versuchs ca. 6 mM AS. Durch Subtraktion der AS-Konzentrationen der Proben zur gleichen Reaktionszeit wurde die reduzierte AS-Konzentrationskurve in Abbildung 51 erhalten.

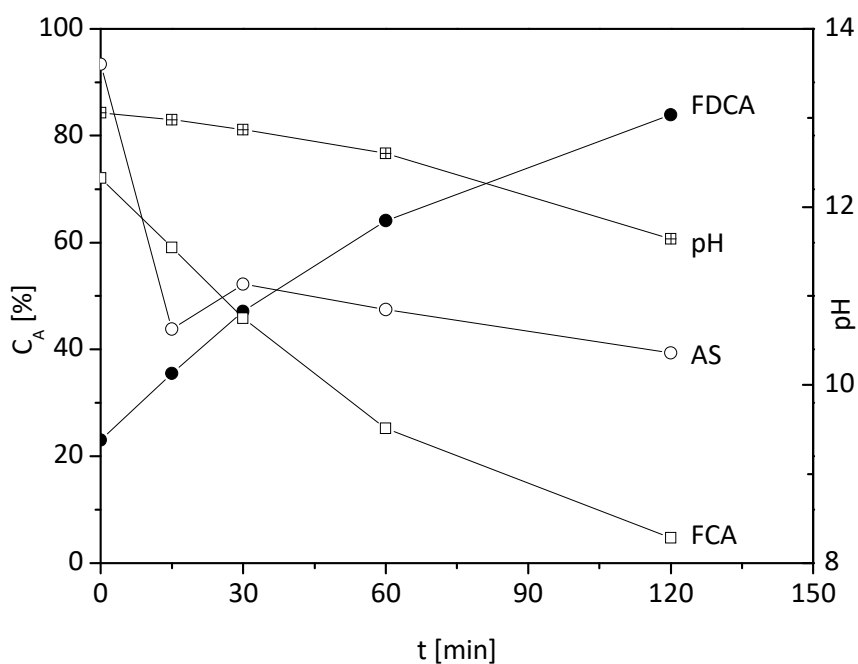


Abbildung 51: HMF-Oxidation im Beisein von AS (0,1 M HMF, 10 mM AS, 100 °C, 8 bar O₂, 40 g/l Katalysator, Aufheizzeit 15 min).

HMF ist hier ebenfalls während der Aufheizzeit verbraucht und hat sich zu 95 % zu FDCA und FCA umgesetzt. Im Reaktionsverlauf nimmt die FDCA-Konzentration kontinuierlich zu und die FCA-Konzentration ab, sodass nach 120 min 84 % FDCA und 5 % FCA erhalten werden.

Die reduzierte AS-Konzentration fällt im Reaktionsverlauf zunächst stark auf ca. 50 % ab und sinkt im Reaktionsverlauf nur noch allmählich auf 40 % nach 120 min. Dabei bilden sich verschiedene Reaktionsprodukte, die nicht identifizierbar waren. Anhand der eher geringen Peakflächen ist allerdings davon auszugehen, dass der Großteil der AS am Katalysator adsorbiert ist, weshalb sich die AS-Konzentration nach dem starken Abfall am Anfang der Reaktion nur noch geringfügig ändert. Dabei fällt der pH-Wert während der Reaktion auf 11,5 und ist somit etwas niedriger, als bei dem Vergleichsversuch ohne AS-Zusatz mit pH 12. Das schlägt sich auch in der FDCA-Ausbeute nieder, die nur geringfügig niedriger ist, als im direkten Vergleichsversuch. Der geringe Einfluss von AS auf die Reaktion lässt sich somit nur auf den etwas höheren Basenverbrauch zurückführen. Deshalb sollte eine pH-Regulierung den Basenmehrverbrauch kompensieren, wenn höhere Konzentrationen von AS in der Ausgangslösung enthalten sind. Allerdings ist nicht auszuschließen, dass eine höhere Konzentration von AS bzw. der Reaktionsprodukte die katalytisch aktiven Zentren am Katalysator merklich blockieren.

5.2.3 Oxidation einer HFIP-haltigen HMF-Lösung aus der HMF-Synthese

Für die Oxidation in HFIP wurde eine Lösung aus 87 Vol.-% HFIP, 13 Vol.-% Wasser, 0,1 M HMF, 40 g/l 0,1AuPt ($r_K = 460$) hergestellt. Der Wasseranteil in der Lösung entspricht in etwa dem, wie es in der HMF-Synthese eingestellt ist. Im ersten Versuch wurde 0,4 M NaOH als Base hinzugegeben, jedoch kam es dabei weder zu einem HMF-Umsatz noch zu einer FDCA Bildung. Deshalb wurde in einem zweiten Versuch ein deutlicher NaOH-Überschuss von 1,5 M vorgelegt. Dabei ist zu beachten, dass sich nicht die komplette Base in der HFIP-Wasser-Lösung bei Raumtemperatur gelöst hat.

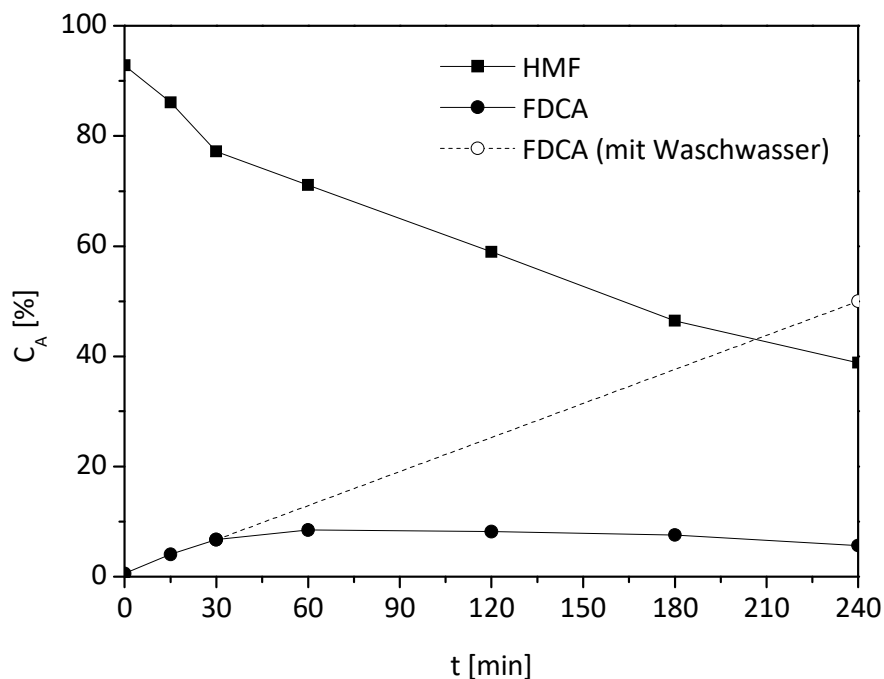


Abbildung 52: HMF-Oxidation in HFIP (87:13 $V_{\text{HFIP}}:V_{\text{H}_2\text{O}}$, 0,1 M HMF, 1,5 M NaOH, 120 °C, 20 bar O_2 , 40 g/l 0,1AuPt, Aufheizzeit 15 min).

Der Reaktionsverlauf unterscheidet sich zunächst deutlich von der HMF-Oxidation im wässrigen System. So wurde während der Aufheizphase nur 7 % HMF verbraucht, wobei keine weiteren Reaktionsprodukte detektiert wurden. Im weiteren Reaktionsverlauf nimmt die HMF-Konzentration ab, wobei sich bis 30 min 8 % FDCA bilden. An diesem Punkt kommt es bei beiden Konzentrationskurven zu einer deutlichen Steigungsänderung. So stagniert die FDCA-Konzentration in Lösung, wobei HMF nun etwas langsamer verbraucht wird. Dieser Verlauf lässt darauf schließen, dass das Löslichkeitsmaximum von FDCA in der HFIP-Lösung erreicht wurde und nun gebildetes FDCA die aktiven Zentren am Katalysator blockiert und somit die Reaktionsgeschwindigkeit verringert. Nach 240 min Reaktionszeit sind noch 40 % HMF vorhanden, wobei sich die FDCA-Konzentration nicht verändert. Während der gesamten Reaktion wurden keine FCA detektiert.

Da im Vorfeld festgestellt wurde, dass die Löslichkeit von FCA und FDCA in HFIP sehr schlecht ist, kann davon ausgegangen werden, dass FDCA und FCA am Katalysator verblieben sind. Deshalb wurde der gebrauchte Katalysator nach der Reaktion mit 0,3 M NaOH gewaschen und das gesamte Waschwasser analysiert. Im Waschwasser wurde nur FDCA gefunden, sodass sich die Gesamtausbeute an FDCA auf 50 % erhöht hat (Abbildung 52, gestrichelte

Linie). Das zeigt, dass FDCA zu etwa 8 mM in der HFIP/Wasser-Lösung löslich ist und dass das darüber hinaus gebildete FDCA am Katalysator verbleibt.

Da keine FCA nachgewiesen wurden, beträgt die Selektivität von HMF zu FDCA 81 % und ist somit schlechter als in rein wässrigen Systemen. Des Weiteren ist die Reaktionszeit länger und es muss wesentlich mehr Base hinzugegeben werden, damit die Reaktion ablaufen kann. Der Grund für den Mehrverbrauch an Base ist, dass HFIP selbst sauer ist und mit der Base reagiert. Nach der Reaktion liegt FDCA nicht in Lösung vor, sondern muss erst von der Katalysatoroberfläche heruntergespült werden. Aus diesen Gründen ist es unvorteilhaft, die Oxidation von HMF in einer HFIP-Lösung durchzuführen.

5.2.4 Zusammenfassung

Die Oxidation von HMF (Reinheit >90 %, Südzucker) konnte im wässrigen System mit einem Katalysator mit 0,1 Gew.-% AuPt (Verhältnis 9:1) auf CeO₂ und 0,3 M NaOH erfolgreich und in nahezu quantitativen Ausbeuten durchgeführt werden. Dabei beginnt die Oxidation von HMF zu HFCA bzw. FFCA schon bei Raumtemperatur, die Weiteroxidation zu FDCA erfolgt im gesteigerten Maß bei höheren Temperaturen von >95 °C. Das enthaltene Platin ist im besonderen Maße für diese Weiteroxidation aktiv, so erfordert der platinfreie Goldkatalysator höhere Reaktionszeiten und erzielt geringere Ausbeuten von 92 % FDCA. Mit dem platinfreien Goldkatalysator kann wiederum HFCA gezielt mit einer Ausbeute von 96 % hergestellt werden, welches für die Polymersynthese von Interesse sein könnte. Der Anteil von FFCA als Zwischenoxidaionsprodukt ist mit beiden Katalysatoren nahezu vernachlässigbar gering.

Die Oxidation von HMF aus einer Reaktionslösung aus der HMF-Synthese konnte zwar durchgeführt werden, jedoch sind die Reaktionszeiten wesentlich länger. So wurde innerhalb von 120 min nur 50 % Ausbeute mit einer Selektivität von 88 % erhalten. Da längere Reaktionszeiten Nebenreaktionen begünstigen, ist davon auszugehen, dass die Selektivität im weiteren Reaktionsverlauf weiter abnimmt. Durch die HMF-Oxidation im Beisein von Fructose, AS und LS wurde ermittelt, dass eine Verhinderung deren Oxidation bzw. eine Kompensation des Hydroxyd-Mehrbedarfs durch eine pH-Regulierung möglich ist. Die FDCA-Ausbeute kann so im Beisein von Fructose wieder auf über 95 % gesteigert werden, bei AS wird die gleiche Größenordnung erwartet. Obwohl LS zum größten Teil nicht oxidiert wird, deaktiviert diese den Katalysator, wodurch die FDCA-Ausbeute auf 72 % nach 120 min

absinkt. Da in der HMF-Reaktionslösung neben den genannten Stoffen ebenfalls wasserlösliche Humine enthalten sind, ist davon auszugehen, dass diese für die übrige Verringerung der FDCA-Ausbeute verantwortlich sind.

Eine Oxidation von HMF in einer HFIP-haltigen Lösung ist aufgrund des sauren Charakters des HFIPs und der sehr schlechten Löslichkeit der HMF-Oxidationsprodukte in dieser Lösung nur sehr eingeschränkt möglich. Da selbst mit reinem HMF (Reinheit >90 %, Südzucker) keine Ausbeuten über 50 % erzielt werden, ist eine Oxidation einer HFIP-haltigen HMF-Lösung aus der HMF-Synthese nicht erfolgsversprechend.

6 Zusammenfassung & Ausblick

6.1 HMF-Synthese

In dieser Arbeit wurde die für eine nachhaltige Chemie wichtige Schlüsselverbindung Hydroxymethylfurfural (HMF) erfolgreich aus Fructose hergestellt. Dabei konnten in einem neuartigen Reaktionssystem, bestehend aus einer wasserhaltigen Lösung von Hexafluorisopropanol (HFIP) und einem heterogenen Katalysator, außergewöhnlich hohe Ausbeuten von bis zu 85 % HMF erhalten werden. Neben der hohen Ausbeute hat dieses neuartige Reaktionssystem weitere entscheidende Vorteile gegenüber den bisher untersuchten Systemen für die HMF-Synthese. So weist das genutzte Lösungsmittel HFIP einen wesentlich geringeren Siedepunkt als die bislang getesteten Lösungsmittel auf und kann somit einfacher abgetrennt und wiederverwendet werden. Zum anderen ist Fructose in einer Wasser-HFIP-Lösung besser löslich als in Lösungsmitteln wie Isopropanol, was verfahrenstechnische Vorteile bietet.

Diese Arbeit baut darauf auf Vorarbeiten von Teevs auf, bei der festgestellt wurde, dass sich mit dem Ionenaustauscher Amberlyst 15 in einer wässrigen HFIP-Lösung hohe Ausbeuten an HMF aus Fructose generieren lassen.^[3] Da Ionenaustauscher verschiedene Porenstrukturen, Korngrößen, Quellverhalten etc. aufweisen, wurde zunächst ein Screening möglicher Katalysatoren bei 100 °C und 110 °C im Satzreaktor durchgeführt. Dabei wurden verschiedene makroporöse und gelbasierte Ionenaustauscher sowie Säurekatalysatoren auf einer Silicamatrix miteinander verglichen. Als Protonenquelle diente bei allen getesteten Katalysatoren die funktionelle Gruppe $-\text{SO}_3\text{H}$.

Dabei konnten mit dem gelbasierten Ionenaustauscher schon 60 % Ausbeute an HMF erzielt werden, was im Vergleich zu Literatur ein sehr hoher Wert ist. Durch den Einsatz makroporöser Ionenaustauscher wurde die Ausbeute sogar auf 80 % gesteigert, was bisher nur in Reaktionssystemen mit schwierig abtrennbaren DMSO oder ionischen Flüssigkeiten erzielt wurde. Bei den Säurekatalysatoren auf einer Silicamatrix bewirken die unterschiedlichen Spacergruppen für die funktionelle $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe verschiedene HMF-Ausbeuten. Dabei wird mit dem Ethyl-Spacer, mit ca. 60 % die höchste Ausbeute, mit den Phenyl- und Alkyl-Spacern ca. 50 % HMF-Ausbeute erreicht, wobei die Säuregruppenkonzentration um den Faktor 4 geringer als bei den Ionenaustauschern ist.

Allerdings deuten die Form und Farbe der silicabasierten Katalysatorpartikel und der Geruch der Reaktionslösung nach der Reaktion darauf hin, dass es zu Zersetzungserscheinungen dieser Katalysatoren kommt.

Die Reaktion von Fructose zu HMF ist mit dem betrachteten Reaktionssystem sehr selektiv, weshalb nur geringe Mengen Ameisensäure und Lävulinsäure als erwartete Nebenprodukte identifiziert wurden. Interessanterweise ist auch die Entstehung von Furfural beobachtet worden, was in der Literatur bisher noch nicht beschrieben ist. Allerdings ist die Konzentration von Furfural in einem vernachlässigbar geringen Bereich.

Wird die Kohlenstoffbilanz nach einem Versuch aufgestellt, fällt auf, dass mit Fructose, HMF und den vorher beschriebenen Nebenprodukten nur ein Teil der eingesetzten Menge quantifiziert werden kann. Ursache hierfür ist unter anderem die Bildung von Huminen, die nicht bestimmt werden konnten. Während des Katalysatorscreenings wurde weiterhin festgestellt, dass sich während der Aufheizphase im Reaktor aus einem Teil der Fructose Difructoseanhydride bilden, die zumindest einen Teil der fehlenden Kohlenstoffbilanz zu Beginn der Reaktion erklären können. Allerdings werden diese während der Reaktion wieder rasch verbraucht, wobei vorherige Studien bereits belegen, dass sich die Ausbeute von HMF aus DFA oder Fructose nicht unterscheiden.

Des Weiteren entsteht während der Dehydration von Fructose vermutlich geringfügig ein HMF-HFIP-Ether, was in zukünftigen Studien berücksichtigt werden muss.

Da alle makroporösen Ionenaustauscher ähnlich hohe HMF-Ausbeuten erzielen, wurde eine weitere Optimierung der Betriebsparameter mit dem thermisch stabilsten Ionenaustauscher Lewatit K2420 durchgeführt. Dafür wurden die Parameter Katalysatorkonzentration, Reaktionstemperatur und Wassergehalt der HFIP-Lösung variiert.

Zunächst wurde die Katalysatorkonzentration im Bereich von 9-36 g/l ($2:1-1:2 \ n_{\text{Fructose}}:n_{\text{H}^+}$) variiert, wobei ein optimaler Wert von 22 g/l ($1:1,2 \ n_{\text{Fructose}}:n_{\text{H}^+}$) ermittelt wurde. Bei niedrigeren Katalysatorkonzentrationen kommt es aufgrund der längeren Reaktionsdauer, bei höheren Katalysatorkonzentrationen aufgrund des höheren Säuregehalts zu vermehrten Nebenreaktionen.

Bei der Optimierung der Reaktionstemperatur wurde diese von 95 °C-120 °C in 5 °C-Schritten variiert. Auf diese Weise konnte ermittelt werden, dass die höchsten HMF-Ausbeuten bei Temperaturen unterhalb von 110 °C erhalten werden. Dabei läuft die Reaktion umso

langsamer ab, je niedriger die Temperatur ist, ohne dass sich merklich die Ausbeute verändert.

Abschließend wurde der Wasseranteil in der Reaktionslösung im Bereich von 7,5 Vol.-% bis 20 Vol.-% variiert. Dabei bewirkt eine Verringerung des Wasseranteils eine Verkürzung der Reaktionszeit. Als Optimum wurde ein Wasseranteil von 15 Vol.-% bestimmt, sodass letztendlich die HMF-Ausbeute mit Lewatit K2420 von 79 % im Katalysatorscreening auf bis zu 85 % gesteigert werden konnte (22 g/l Lewatit K2420, 0,1 M Fructose, 105 °C, 15 Vol.-% Wassergehalt). Dabei hat die Variation der Katalysatorkonzentration und Reaktionstemperatur den größten Einfluss auf die HMF-Ausbeute.

Im Fall von Lewatit K2420 findet in Wasser bzw. wässriger HFIP-Lösung eine sehr starke Quellung statt, das darauf schließen lässt, dass der Quervernetzungsgrad relativ gering ist. Da der Quervernetzungsgrad maßgeblich die Stabilität des Katalysators beeinflusst, wurde untersucht, inwieweit sich der Trocknungsprozess, der eine erhebliche Volumenänderung des Ionenaustauschers bewirkte, auf seine katalytische Aktivität auswirkt. Es wurde festgestellt, dass der Trocknungsschritt die katalytische Aktivität erhöht. Das kann damit begründet werden, dass es zu einer teilweisen Zerstörung der Ionenaustauschermatrix kommt, die zu einer Erhöhung der aktiven Oberfläche und somit katalytischen Aktivität führt.

Die Auswirkung der Fluorierung in HFIP auf die Reaktion wurde untersucht, indem im Vergleich die Dehydratation von Fructose im nicht fluorierten Isopropanol getestet wurde. Dabei zeigt sich, dass sich mit dem heterogenen Katalysator Amberlyst 15 in Isopropanol wesentlich niedrigere HMF-Ausbeuten von ca. 65 % erzielen lassen. In HFIP hingegen wurde im gleichen Reaktionssystem 77 % erzielt. Um diesen Lösungsmittelleffekt zu erklären, bedarf es zukünftige Studien.

Da gezeigt werden konnte, dass außergewöhnlich hohe Ausbeuten von HMF in diesem Reaktionssystem darstellbar sind, wurde untersucht, ob auch eine kontinuierliche HMF-Synthese möglich ist.

Deshalb wurde ein Festbettreaktor entworfen und gebaut, welcher zunächst hinsichtlich seines Verweilzeitverhaltens charakterisiert wurde. Dabei wurde für jeden Volumenstrom bzw. für jede Verweilzeit eine Bodenteilzahl von >7 berechnet, sodass in praktischer Hinsicht von einer homogenen Durchströmung des Reaktors ausgegangen werden kann.^[100]

Da sich ein Satzreaktor und ein Festbettreaktor reaktionstechnisch unterscheiden, wurde erneut eine Optimierung der Betriebsbedingungen durchgeführt. Dabei ergab es sich, dass

nur eine geringe Abhängigkeit der maximalen HMF-Ausbeute von der Reaktionstemperatur und des Wasseranteils besteht, wenn die Verweilzeit entsprechend variiert wird. Dabei kann bei Temperaturen $<105\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Wassergehalt um 15 Vol.-% tendenziell höhere Ausbeuten erzielt werden, als bei höheren Temperaturen. Im Vergleich zum Satzreaktor wird mit 76 % eine um 9 % geringere maximale HMF-Ausbeute erreicht (95-100 $^{\circ}\text{C}$, 15-17,5 Vol.-% Wassergehalt). Ursache hierfür ist vermutlich die wesentlich geringere Strömungsgeschwindigkeit der Reaktionslösung um den Katalysatorpartikel im Festbett im Vergleich zum schnell gerührten Satzreaktor. Dieser Umstand hat Einfluss auf die Filmdiffusion der Reaktanden in und aus dem Katalysator.

Abschließend wurde die Langzeitstabilität des Katalysatorfestbetts untersucht, indem ein Versuch ca. 9 Tage mit einem frisch hergestellten Festbett durchgeführt wurde. In dieser Zeit sinkt die HMF-Ausbeute von anfänglich 79 % auf 70 % herab. Zusätzlich verringert sich auch der Umsatz, was darauf schließt, dass die Säuregruppen am Katalysator kontinuierlich deaktiviert werden. Insgesamt wurden innerhalb dieser Reaktionszeit ca. 36 g Fructose mit einem Katalysatorbett aus 1,7 g Lewatit K2420 zu ca. 27 g HMF in Lösung umgesetzt, was einer mittleren Ausbeute von etwa 75 % und einer Raum-Zeit-Ausbeute von $0,075\text{ kg}_{\text{HMF}}\text{kg}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ entspricht. Eine Regenerierung des Festbetts mit verdünnter Schwefelsäure führte zu keinem Erfolg, was auf eine Blockierung der Säurezentren durch wasser- und HFIP-unlöslichen Huminen hindeutet.

Letztendlich konnte gezeigt werden, dass sich außergewöhnlich hohe HMF-Ausbeuten realisieren lassen, wenn HFIP als Lösungsmittel zum Einsatz kommt. Da HFIP durch seinen niedrigen Siedepunkt sehr schonend abgetrennt werden kann, hat dieses Reaktionssystem einen weiteren entscheidenden Vorteil gegenüber den bisher in der Literatur bekannten Systemen. Denn ähnlich hohe HMF-Ausbeuten lassen sich bisher nur in sehr schwer abtrennbaren Lösungsmitteln wie DMSO oder ionischen Flüssigkeiten erzielen. Zusätzlich konnte die bisher in der Literatur nur selten beschriebene kontinuierliche HMF-Synthese in einem Festbettreaktor in ebenfalls hohen Ausbeuten realisiert werden. Deshalb konnte mit dieser Arbeit zusätzlich ein wertvoller Beitrag zum Stand des Wissens zur kontinuierlichen HMF-Synthese geleistet werden.

6.2 HMF-Oxidation

Neben der Synthese von HMF wurde auch dessen mögliche Weiterreaktion zu den Furancarbonsäuren untersucht. So konnte gezeigt werden, dass die HMF-Oxidation in nahezu quantitativen Ausbeuten zu 2,5-Furandicarbonsäure (FDCA) und 5-Hydroxymethylfurancarbonsäure (HFCA) mit den untersuchten goldhaltigen Katalysatoren möglich ist.

Da das für die Oxidation benötigte HMF aus der HMF-Synthese verschieden zur Verfügung gestellt werden kann, wurden drei mögliche Szenarien betrachtet. Zunächst wurde mit HMF in Reinsubstanz (>90 %) gearbeitet, wie es nach einer vollständigen Produktisolierung vorliegen sollte. Bei den zwei weiteren Szenarien wird von einer HMF-Produktlösung aus der HMF-Synthese ausgegangen, wo entweder HFIP entfernt wurde oder noch enthalten ist.

Als erstes wurde die Synthese von FDCA aus reinem HMF (Südzucker, >90 %) in Wasser mit einem Katalysator mit 0,1 Gew.-% Au und Pt (im Verhältnis 9:1 auf dem Träger CeO_2) optimiert. Wenn dabei allerdings HMF direkt mit der heißen stark basehaltigen Reaktionslösung in Kontakt kommt, werden nur geringe FDCA-Ausbeuten erhalten. Es zeigte sich, dass eine zweistufige Oxidation von HMF über die ebenfalls interessante Verbindung Hydroxyfurancarbonsäure (HFCA) förderlich für eine hohe FDCA-Ausbeute ist da diese stabiler im Reaktionsmedium als HMF ist. Um diese zweistufige Oxidation zu ermöglichen, wurde HMF schon bei Raumtemperatur zu der Reaktionslösung gegeben und die Mischung anschließend auf Reaktionstemperatur geheizt. Dabei zeigt sich, dass diese Aufheizphase ausreicht, um HMF quantitativ zu FCA und zum Teil auch zu FDCA zu oxidieren.

Für die Reaktion im nicht pH-kontrollierten Reaktor muss zu Beginn schon die komplett benötigte Base im Reaktor vorliegen. Um mildere Reaktionsbedingungen zu schaffen, wurde Na_2CO_3 im Vergleich zu NaOH als Base eingesetzt. Durch den niedrigeren Start-pH-Wert der Reaktionslösung, aufgrund des Carbonatgleichgewichts, könnte eine Minimierung der Nebenreaktionen eintreten. Da sich allerdings nur die Reaktionszeiten beim Einsatz von Na_2CO_3 verlängerten und die FDCA-Ausbeute gleich blieb, wurde mit NaOH weitergearbeitet. Für eine weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde die Reaktionstemperatur im Bereich von 60-120 °C verändert. Dabei hat die Temperatur nur einen Einfluss auf die Reaktionsdauer, die Selektivität bleibt bei allen untersuchten Temperaturen bei >95 %. So ist die Reaktion bei 120 °C nach 60 min abgeschlossen, bei 100 °C erst nach 120 min.

Da Platin zur Überoxidation und damit Desaktivierung neigt, wurde ein platinfreier Goldkatalysator hergestellt und seine Eignung auf die HMF-Oxidation untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass dieser eine wesentlich längere Reaktionsdauer aufweist, sodass mehr Nebenreaktionen auftreten. Das führt dazu, dass sich bei gleichen Reaktionsbedingungen aus einer 0,1 M HMF-Lösung mit 0,1AuPt quantitativ und mit 0,1Au 91 % FDCA bilden. Dabei ist vor allem der Oxidationsschritt der Zwischenoxidationsstufen zu FDCA geschwindigkeitsbestimmend. Es konnte durch eine weitere Optimierung der Betriebsbedingungen mit dem 0,1Au-Katalysator bei 60 °C und 0,2 M NaOH innerhalb von 30 min 94 % HFCA gebildet werden, welche ebenfalls für eine spätere Polymerisation von Interesse sein könnte.

Da die Oxidation von reinem HMF zu FDCA nahezu quantitativ möglich ist, wurde weiter untersucht, inwieweit die vorher angesprochenen Szenarien 2 und 3 durchführbar waren, wenn HMF in einer Produktlösung vorliegt.

Da nach der HMF-Synthese neben HMF hauptsächlich Fructose, Lävulin- und Ameisensäure (LS, AS) in der Produktlösung enthalten sind, wurde zunächst der Einfluss dieser auf HMF-Oxidation untersucht. Es stellt sich heraus, dass Fructose und AS einen erhöhten Basenverbrauch verursachen, der sich durch den Einsatz eines pH-regulierten Reaktors kompensieren lässt. LS hingegen verursacht eine Desaktivierung des Katalysators, weshalb diese zwingend vor der HMF-Oxidation abgetrennt werden muss.

Die Oxidation einer HMF-Reallösung aus der Synthese zeigte eine noch schlechtere FDCA-Ausbeute als durch die LS allein erklärt werden konnte. Deshalb ist davon auszugehen, dass die enthaltenen Humine den Katalysator zusätzlich desaktivieren und deshalb ebenfalls vor der Reaktion abgetrennt werden müssen.

Für Szenario 3 wurde überprüft, inwiefern sich HMF in einer HFIP-Lösung oxidieren lässt, da HFIP selbst sauer ist. Dabei zeigte sich, dass die Reaktionsprodukte nur schlecht in HFIP löslich sind und deshalb die Katalysatoroberfläche schnell desaktivieren. Zusätzlich erfordert HFIP eine wesentlich höhere Basen-Startkonzentration, ehe die Reaktion startet. Da die Abtrennung von HFIP von der HMF-Produktlösung vergleichsweise einfach durch Destillation möglich ist, wurde auf weitere Arbeiten zur Oxidation von HMF in HFIP verzichtet.

In dieser Arbeit konnte somit erstmalig gezeigt werden, dass sich bei der Oxidation von HMF zu FDCA auch mit einem sehr niedrig beladenen goldhaltigen Katalysator mit 0,1 Gew.-% nahezu quantitative Ausbeuten erzielen lassen. Die höhere Aktivität des Katalysator im

Vergleich zu anderen goldhaltigen Katalysatoren mit 1-5 Gew.-% Au spiegelt sich zusätzlich darin wieder, dass ein hohes HMF-Katalysatorverhältnis von $r_K = 490$ (sonst eher $r_K = 100-200$) und eine niedrige Reaktionszeit von 2 h (sonst eher 4-8 h) für die Reaktion ausreicht. Des Weiteren wurde erstmalig der Einfluss von Nebenprodukten aus der HMF-Synthese auf die HMF-Oxidation untersucht, was für künftige Forschungen von großem Interesse ist.

6.3 Ausblick

Bei der Synthese von HMF aus Fructose im Lösungsmittel HFIP können außergewöhnlich hohe HMF-Ausbeuten im Labormaßstab erzielt werden. Um das Reaktionssystem in einen größeren Maßstab zu transferieren, bedarf es noch weiteren Forschungsbedarf.

So wurde während der HMF-Synthese festgestellt, dass der verwendete Katalysator mit der Zeit desaktiviert. Deshalb sollte in weiterführenden Arbeiten der Desaktivierungsmechanismus und eine mögliche Regenerierung des Ionenaustauschers näher untersucht werden. Neben der Desaktivierung durch die zu erwartenden Huminbildung ist auch vorstellbar, dass der Ionenaustauscher nicht gänzlich unbeständig gegenüber dem Polymerlösungsmittel HFIP ist. Hierfür sollten längere Einwirkzeiten von HFIP auf den Ionenaustauscher getestet und die HFIP-Lösung auf Rückstände untersucht werden.

Da sich zeigte, dass durch den Trocknungsschritt und der damit verbundenen teilweisen Matrixzerstörung seine katalytische Aktivität etwas erhöht wurde, sollte auch mit gepulvertem Katalysator Versuche im Satzreaktor und Festbettreaktor durchgeführt werden. Dadurch sollte es zu einer weiteren Ausbeutesteigerung ähnlich wie in der Literatur beschrieben mit Amberlyst 15 kommen.^[38]

Weiterhin wurde während der HMF-Synthese festgestellt, dass sich während der Reaktion vermutlich ein HMF-HFIP-Ether bildet. Hierbei gilt es in weiterführenden Arbeiten zu klären, ob sich dadurch ein Verlust von HFIP bei der HMF-Abtrennung ergibt, oder sich diese Verbindung wieder zersetzen lässt. Darüber hinaus gilt es zu klären, ob HFIP noch andere Produkte bildet, z. B. mit den Huminen. Deshalb wäre eine Fluor-NMR der chromatisch aufgetrennten HMF-Reaktionslösung vorzunehmen, wobei auch nichtlösliche Humine untersucht werden sollten.

Wenn die genannten Punkte geklärt sind, kann eine Maßstabsvergrößerung in ein größeres Festbett erfolgen. Hierdurch können bei den schon untersuchten Verweilzeiten zusätzlich der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit untersucht werden, was bisher nicht möglich war. Auch ist so eine bessere Bilanzierung der verbrauchten und wieder zurückgewonnenen HFIP-Mengen möglich.

Ferner zeigt die Verwendung von Isopropanol statt HFIP als Lösungsmittel für die HMF-Synthese mit Amberlyst 15 als Katalysator schlechtere Ergebnisse. Allerdings ist aus der

Literatur bekannt, dass sich höhere Ausbeuten mit HCl als Katalysator erzielen lassen.^[108] Falls sich die Ergebnisse reproduzieren lassen würden, wäre mit Isopropanol als Lösungsmittel eine klimafreundlichere Alternative zu HFIP gefunden, wodurch komplexe Abgasreinigungsverfahren vermieden werden könnten. Aufgrund der wesentlich schlechteren Löslichkeit von Fructose in Isopropanol im Vergleich zu HFIP, würde sich allerdings für die Prozessführung weiterer Forschungsbedarf ergeben.

Die Oxidation von reinem HMF konnte mit dem eingesetzten goldbasierten Katalysator nahezu quantitativ durchgeführt werden. Der Platinanteil im Katalysator beschleunigt dabei die Reaktion erheblich, so dass erstaunlich kurze Reaktionszeiten von 2 h ausreichen. Bei der Oxidation einer HMF-Reallösung wurde festgestellt, dass im Besonderen Maß Lävulinsäure (LS) zur Desaktivierung des Katalysators beiträgt. Da die Oxidation einer realen HMF-Reaktionslösung noch schlechtere Ergebnisse lieferte, wird für die nicht separat untersuchten Humine ein ähnliches Verhalten erwartet. Deshalb wären Aufarbeitungsmöglichkeiten zu untersuchen, um entweder HMF aus der Lösung zu isolieren, oder alle Nebenprodukte aus der wässrigen HMF-Reaktionslösung zu entfernen. So sollte untersucht werden, welche Aktivkohlen für eine Adsorption von HMF bzw. der Nebenprodukte geeignet sind, so dass entweder HMF durch einen Waschschrift gewonnen werden kann, oder direkt eine nebenproduktfreie HMF-Lösung erhalten wird. Dabei kann auf die Arbeit von Saliger zurückgegriffen werden, bei der u.a. verschiedene Aktivkohlen für eine HMF-Adsorption getestet wurden.^[102] Des Weiteren könnten die Humine durch Filtration oder Dialyse von HMF und den Säuren getrennt werden. Durch den Einsatz von basischen Ionenaustauschern könnte in einem zweiten Schritt die Säuren aus dem System entfernt werden und eine HMF-Lösung für die Oxidation zu 2,5-Furandicarbonsäure (FDCA) gewonnen werden.

Des Weiteren muss die Wiederverwendbarkeit bzw. Regenerierung des goldhaltigen Katalysators näher untersucht werden, da dies bisher nicht erfolgte.

Mit einem platinfreien Goldkatalysator kann bei mildereren Bedingungen sehr hohe HFCA-Ausbeuten erzielt werden. Da diese sowohl eine Carbonsäure- als auch Alkoholfunktion aufweist, bietet sich HFCA als interessantes Monomer für die Polymerisierung an. Deshalb sollten auch hier mögliche Aufreinigungsstrategien entwickelt werden.

7 Literatur

- [1] K. Wagemann, *Chem. Ing. Tech.* **2014**, *86*, 2115-2134.
- [2] K.-D. Vorlop, U. Prüße, R. Krieg, L. Teevs, WO2016055608 (K.-D. Vorlop, U. Prüße), **2016**.
- [3] L. Teevs, geplante Dissertation, TU Braunschweig, **2018**.
- [4] K. Heidkamp, Dissertation, TU Braunschweig, **2012**.
- [5] R. Schlögl, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 3465-3520.
- [6] M. Cargnello, P. Fornasiero, R. J. Gorte, *Catal. Lett.* **2012**, *142*, 1043-1048.
- [7] Z. Zhang, K. Deng, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6529-6544.
- [8] A. Abad, P. Concepcion, A. Corma, H. Garcia, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4066-4069.
- [9] S. Albonetti, A. Lolli, V. Morandi, A. Migliori, C. Lucarelli, F. Cavani, *Appl. Catal., B* **2015**, *163*, 520-530.
- [10] V. Gangwal, J. Vanderschaaf, B. Kuster, J. Schouten, *J. Catal.* **2005**, *229*, 389-403.
- [11] T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3037-3058.
- [12] S. E. Davis, M. S. Ide, R. J. Davis, *Green Chem.* **2013**, *15*, 17-45.
- [13] U. Prüße, S. Heideringer, C. Baatz, *Landbauforsch.* **2011**, *61*, 261-272.
- [14] B. N. Zope, D. D. Hibbitts, M. Neurock, R. J. Davis, *Science* **2010**, *330*, 74-78.
- [15] J. J. Bozell, G. R. Petersen, *Green Chem.* **2010**, *12*, 539-554.
- [16] T. D. Swift, C. Bagia, V. Choudhary, G. Peklaris, V. Nikolakis, D. G. Vlachos, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 259-267.
- [17] M. J. Antal, W. S. L. Mok, G. N. Richards, *Carbohydr. Res.* **1990**, *199*, 91-109.
- [18] G. R. Akien, L. Qi, I. T. Horvath, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2012**, *48*, 5850-5852.
- [19] S. K. R. Patil, C. R. F. Lund, *Energy Fuels* **2011**, *25*, 4745-4755.
- [20] S. K. R. Patil, J. Heltzel, C. R. F. Lund, *Energy Fuels* **2012**, *26*, 5281-5293.
- [21] R. J. van Putten, J. C. van der Waal, E. de Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, J. G. de Vries, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1499-1597.
- [22] Y. Román-Leshkov, J. A. Dumesic, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 297-303.
- [23] B. Saha, M. M. Abu-Omar, *Green Chem.* **2014**, *16*, 24-38.
- [24] G. Düll, *Chem. Ztg.* **1895**, *19*, 216-217.
- [25] B. F. M. Kuster, H. M. G. Temmink, *Carbohydr. Res.* **1977**, *54*, 185-191.
- [26] M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, R. Nishimura, H. Inomata, *Appl. Catal., A* **2005**, *295*, 150-156.
- [27] M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, T. M. Aida, C. Levy, K. Sue, H. Inomata, *Carbohydr. Res.* **2005**, *340*, 1925-1930.
- [28] B. F. M. Kuster, H. S. van der Baan, *Carbohydr. Res.* **1977**, *54*, 165-176.
- [29] K. M. Rapp, EP0230250A2 (Südzucker AG), **1987**.
- [30] F. Benvenuti, C. Carlini, P. Patrono, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, M. A. Massucci, P. Galli, *Appl. Catal., A* **2000**, *193*, 147-153.
- [31] X. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida, J. R. L. Smith, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1327-1331.
- [32] S. Orgeldinger, *Chemische Produkte auf erneuerbarer Grundlage*, http://www.avabiochem.com/media/downloads_EN/documents/5-HMF_Chemische_Produkte_auf_erneuerbarer_Grundlage.pdf [online: 17.11.2017] **2014**.
- [33] J. Vyskocil, A. Kruse, DE102011053034A1 (AVA-CO2 Schweiz AG), **2013**.

- [34] K.-i. Seri, Y. Inoue, H. Ishida, *Chem. Lett.* **2000**, 29, 22-23.
- [35] B. R. Caes, R. T. Raines, *ChemSusChem* **2011**, 4, 353-356.
- [36] X. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida, R. L. Smith, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 9234-9239.
- [37] M. Ohara, A. Takagaki, S. Nishimura, K. Ebitani, *Appl. Catal., A* **2010**, 383, 149-155.
- [38] K.-i. Shimizu, R. Uozumi, A. Satsuma, *Catal. Commun.* **2009**, 10, 1849-1853.
- [39] D. W. Brown, A. J. Floyd, R. G. Kinsman, Roshanhyphen, Y. Ali, *J. Chem. Technol. Biotechnol. (1979-1982)* **1982**, 32, 920-924.
- [40] M. Bicker, D. Kaiser, L. Ott, H. Vogel, *J. Supercrit. Fluids* **2005**, 36, 118-126.
- [41] H. Zhao, J. E. Holladay, H. Brown, Z. C. Zhang, *Science* **2007**, 316, 1597-1600.
- [42] G. Yong, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 9345-9348.
- [43] S. Hu, Z. Zhang, Y. Zhou, B. Han, H. Fan, W. Li, J. Song, Y. Xie, *Green Chem.* **2008**, 10, 1280.
- [44] H. Wang, S. Liu, Y. Zhao, H. Zhang, J. Wang, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**.
- [45] Avantium, *YXY Technology*, <https://www.avantium.com/yxy/yxy-technology/> [online: 03.01.2017], **2017**.
- [46] R. J. van Putten, J. C. van der Waal, M. Harmse, H. H. van de Bovenkamp, E. de Jong, H. J. Heeres, *ChemSusChem* **2016**, 9, 1827-1834.
- [47] H. Hirai, *J. Macromol. Sci., Chem.* **2006**, 21, 1165-1179.
- [48] T. Buntara, S. Noel, P. H. Phua, I. Melian-Cabrera, J. G. de Vries, H. J. Heeres, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 7083-7087.
- [49] Y. Roman-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, J. A. Dumesic, *Nature* **2007**, 447, 982-985.
- [50] A. Aden, J. Bozell, J. Holladay, J. White, A. Manheim, D. Elliot, L. Lasure, S. Jones, M. Gerber, K. Ibsen, L. Lumberg, S. Kelley, (Hrg.: T. Werpy, G. Petersen), Oak Ridge, **2004**.
- [51] P. Gibbs, An Assessment of The Key Drivers of Global Polyester and Raw Material Markets, *Petrochemical Conclave 2012 (Delhi)*, **2012**.
- [52] F. Langensiepen, Biobasierte Fasern - PEF und andere vielversprechende Polymere für Textilanwendungen, *Kooperationsforum Biopolymere (Straubing)*, **2016**.
- [53] S. K. Burgess, O. Karvan, J. R. Johnson, R. M. Kriegel, W. J. Koros, *Polymer* **2014**, 55, 4748-4756.
- [54] S. K. Burgess, R. M. Kriegel, W. J. Koros, *Macromolecules* **2015**, 48, 2184-2193.
- [55] S. K. Burgess, D. S. Mikkilineni, D. B. Yu, D. J. Kim, C. R. Mubarak, R. M. Kriegel, W. J. Koros, *Polymer* **2014**, 55, 6870-6882.
- [56] S. K. Burgess, J. E. Leisen, B. E. Kraftschik, C. R. Mubarak, R. M. Kriegel, W. J. Koros, *Macromolecules* **2014**, 47, 1383-1391.
- [57] F. Neațu, R. S. Marin, M. Florea, N. Petrea, O. D. Pavel, V. I. Pârvulescu, *Appl. Catal., B* **2016**, 180, 751-757.
- [58] S. E. Davis, L. R. Houk, E. C. Tamargo, A. K. Datye, R. J. Davis, *Catal. Today* **2011**, 160, 55-60.
- [59] S. Subbiah, S. P. Simeonov, J. M. S. S. Esperança, L. P. N. Rebelo, C. A. M. Afonso, *Green Chem.* **2013**, 15, 2849-2853.
- [60] P. Vinke, W. van der Poel, H. van Bekkum, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 59* (Hrg.: M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, G. Pérot, R. Maurel, C. Montassier), Elsevier, **1991**, S. 385-394.
- [61] H. Ait Rass, N. Essayem, M. Besson, *Green Chem.* **2013**, 15, 2240-2251.
- [62] Z. Miao, T. Wu, J. Li, T. Yi, Y. Zhang, X. Yang, *RSC Adv.* **2015**, 5, 19823-19829.
- [63] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chem.* **2011**, 13, 520-540.

-
- [64] M. Haruta, *J. Catal.* **1989**, *115*, 301-309.
- [65] O. A. Simakova, R. J. Davis, D. Y. Murzin, in *Biomass Processing over Gold Catalysts*, Springer, **2013**, S. 11-31.
- [66] S. K. Klitgaard, A. T. DeLa Riva, S. Helveg, R. M. Werchmeister, C. H. Christensen, *Catal. Lett.* **2008**, *126*, 213-217.
- [67] T. Wang, C. X. Xiao, L. Yan, L. Xu, J. Luo, H. Shou, Y. Kou, H. Liu, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2007**, 4375-4377.
- [68] B. N. Zope, S. E. Davis, R. J. Davis, *Top. Catal.* **2012**, *55*, 24-32.
- [69] A. Lolli, S. Albonetti, L. Utili, R. Amadori, F. Ospitali, C. Lucarelli, F. Cavani, *Appl. Catal., A* **2015**, *504*, 408-419.
- [70] S. Albonetti, T. Pasini, A. Lolli, M. Blosi, M. Piccinini, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, D. J. Morgan, A. F. Carley, G. J. Hutchings, F. Cavani, *Catal. Today* **2012**, *195*, 120-126.
- [71] A. Villa, M. Schiavoni, S. Campisi, G. M. Veith, L. Prati, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 609-612.
- [72] A. Villa, C. Campione, L. Prati, *Catal. Lett.* **2007**, *115*, 133-136.
- [73] A. Villa, N. Janjic, P. Spontoni, D. Wang, D. S. Su, L. Prati, *Appl. Catal., A* **2009**, *364*, 221-228.
- [74] J. G. de Vries, in *Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 121* (Hrg.: E. F. V. Scriven, C. A. Ramsden), **2017**, S. 247-293.
- [75] G. Yi, S. P. Teong, X. Li, Y. Zhang, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2131-2135.
- [76] H. Ait Rass, N. Essayem, M. Besson, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1206-1217.
- [77] Z. Miao, Y. Zhang, X. Pan, T. Wu, B. Zhang, J. Li, T. Yi, Z. Zhang, X. Yang, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1314-1322.
- [78] O. Casanova, S. Iborra, A. Corma, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 1138-1144.
- [79] H. G. Cha, K. S. Choi, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 328-333.
- [80] H. Ran, J. Zhang, Q. Gao, Z. Lin, J. Bao, *Biotechnol. Biofuels* **2014**, *7*, 51.
- [81] L. Kalum, M. D. Morant, H. Lund, J. Jensen, I. Lapainate, N. H. Soerensen, S. Pedersen, L. H. Østergaard, F. Xu, WO2014015256 (Novozymes A/S), **2014**.
- [82] H. J. Ruijsenaars, WO2016133384 (Purac Biochem B.V.), **2016**.
- [83] Corbion-Purac, *FDCA Bioplastics*, www.corbion.com/base/DownloadHelper/DownloadFile/9985 [online: 27.04.2017], **2015**.
- [84] Avalon Industries AG, *EzoOx2*, <http://www.avalon-industries.com/web/pages/en/research/enzo2.php> [online: 08.09.2017], **2017**.
- [85] O. Casanova, S. Iborra, A. Corma, *J. Catal.* **2009**, *265*, 109-116.
- [86] Y. Y. Gorbanev, Dissertation, Technical University of Denmark, **2011**.
- [87] G. Z. Papageorgiou, D. G. Papageorgiou, Z. Terzopoulou, D. N. Bikiaris, *Europ. Polym. J.* **2016**, *83*, 202-229.
- [88] A. Gandini, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, A. F. Sousa, M. Gomes, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 295-298.
- [89] D. Klissurski, I. Mitov, K. Ivanov, G. Tyuliev, D. Dimitrov, K. Chakarova, I. Uzunov, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2010**, *100* (1), 123-129.
- [90] C. Munoz de Diego, W. P. Schammel, M. A. Dam, G. J. M. Gruter, WO2011043660 (Furanix Technologies B.V.), **2011**.
- [91] S. Thiyagarajan, A. Pukin, J. van Haveren, M. Lutz, D. S. van Es, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 15678-15686.
- [92] J.-P. Bégué, D. Bonnet-Delpon, B. Crousse, *Synlett* **2004**, *2004*, 18-29.

-
- [93] K. S. Ravikumar, Y. M. Zhang, J.-P. Bégué, D. Bonnet-Delpon, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1998, 2937-2940.
- [94] A. Berkessel, J. Krämer, F. Mummy, J.-M. Neudörfl, R. Haag, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 767-771.
- [95] A. Berkessel, in *Modern Oxidation Methods*, 2 ed. (Hrg.: J.-E. Backvall), VCH, Weinheim, **2010**, S. 117-145.
- [96] P. J. Godin, K. Le Bris, K. Strong, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2017**, 203, 522-529.
- [97] EU Parlament, Verordnung über fluorierte Treibhausgase und zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 842/2006, Verordnung Nr. 517/2014, **2014**.
- [98] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [99] A. Vlach, Dissertation, TU Darmstadt, **2001**.
- [100] A. Moser, *Bioprozeßtechnik: Berechnungsgrundlagen der Reaktionstechnik biokatalytischer Prozesse*, Springer-Verlag, Wien, **1981**.
- [101] Y. Huang, P.-Y. Chao, T.-Y. Cheng, Y. Ho, C.-T. Lin, H.-Y. Hsu, J.-J. Wong, T.-C. Tsai, *Chem. Eng. J.* **2016**, 283, 778-788.
- [102] R. Saliger, Dissertation, TU Braunschweig, **2012**.
- [103] Y. Li, H. Liu, C. Song, X. Gu, H. Li, W. Zhu, S. Yin, C. Han, *Bioresour. Technol.* **2013**, 133, 347-353.
- [104] B. C. Gates, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrg.: G. Ertl, H. Knozinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 278-285.
- [105] T. Takamuku, M. Tanaka, T. Sako, T. Shimomura, K. Fujii, R. Kanzaki, M. Takeuchi, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 4252-4260.
- [106] A. A. Zagorodni, *Ion Exchange Materials Properties and Applications*, Elsevier, Oxford, **2007**.
- [107] F. W. Lichtenthaler, S. Ronninger, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, 1489-1497.
- [108] L. Lai, Y. Zhang, *ChemSusChem* **2011**, 4, 1745-1748.
- [109] Y. Y. Gorbaney, S. K. Klitgaard, J. M. Woodley, C. H. Christensen, A. Riisager, *ChemSusChem* **2009**, 2, 672-675.
- [110] P. Verdeguer, N. Merat, A. Gaset, *J. Mol. Catal.* **1993**, 85, 327-344.
- [111] T. Pasini, M. Piccinini, M. Blosi, R. Bonelli, S. Albonetti, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, M. Sankar, Q. He, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, F. Cavani, *Green Chem.* **2011**, 13, 2091-2099.
- [112] E. Taarning, I. S. Nielsen, K. Egeblad, R. Madsen, C. H. Christensen, *ChemSusChem* **2008**, 1, 75-78.
- [113] H. G. J. De Wilt, B. F. M. Kuster, *Carbohydr. Res.* **1971**, 19, 5-15.
- [114] A. V. Mirescu, Dissertation, TU Braunschweig, **2006**.
- [115] E. de Jong, M. A. Dam, L. Sipos, G. J. M. Gruter, Furandicarboxylic Acid (FDCA), A Versatile Building Block for a Very Interesting Class of Polyesters, *Biobased Monomers, Polymers, and Materials* (Washington, D.C.), **2012**.
- [116] C. Perez Locas, V. A. Yaylayan, *J. Agric. Food Chem.* **2008**, 56, 6717-6723.
- [117] A. Serra-Cayuela, M. Castellari, J. Bosch-Fuste, M. Riu-Aumatell, S. Buxaderas, E. Lopez-Tamames, *Food Chem.* **2013**, 141, 3373-3380.

8 Anhang

8.1 Sonstige Abbildungen

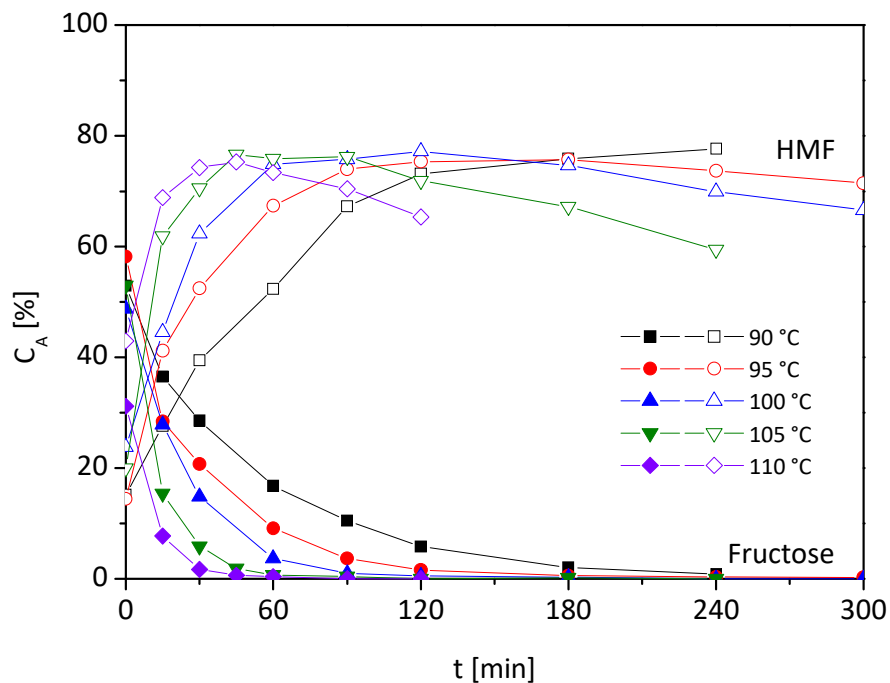


Abbildung 53: Einfluss der Reaktionstemperatur auf C_{Fructose} und C_{HMF} (0,1 M Fructose, 15 Vol.-% H_2O , 18 g/l K2420 TM, 20 min Aufheizzeit).

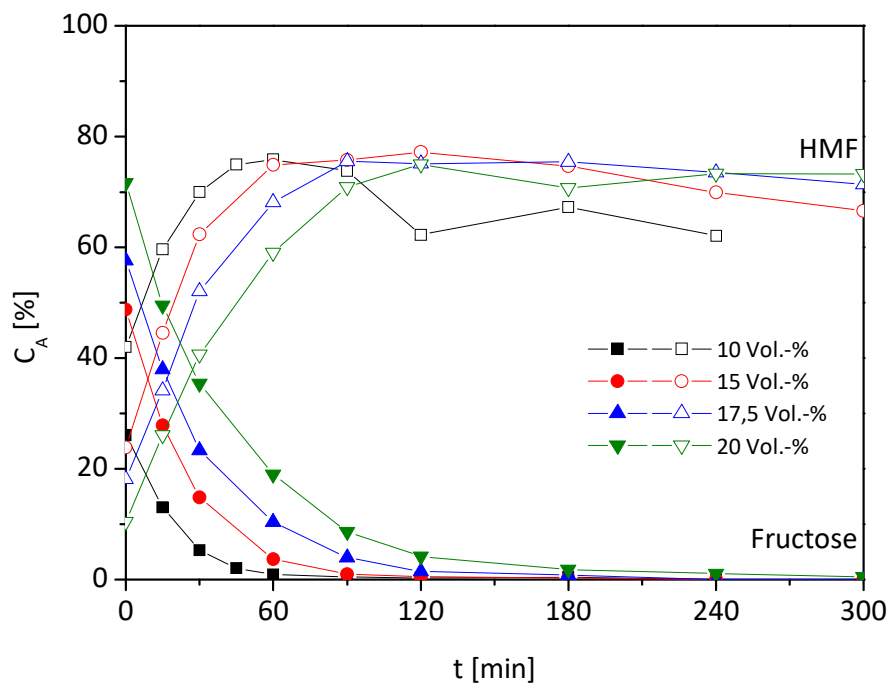


Abbildung 54: Einfluss des Wassergehalts auf C_{Fructose} und C_{HMF} (100 °C, 0,1 M Fructose, 18 g/l K2420 TM, 20 min Aufheizzeit).

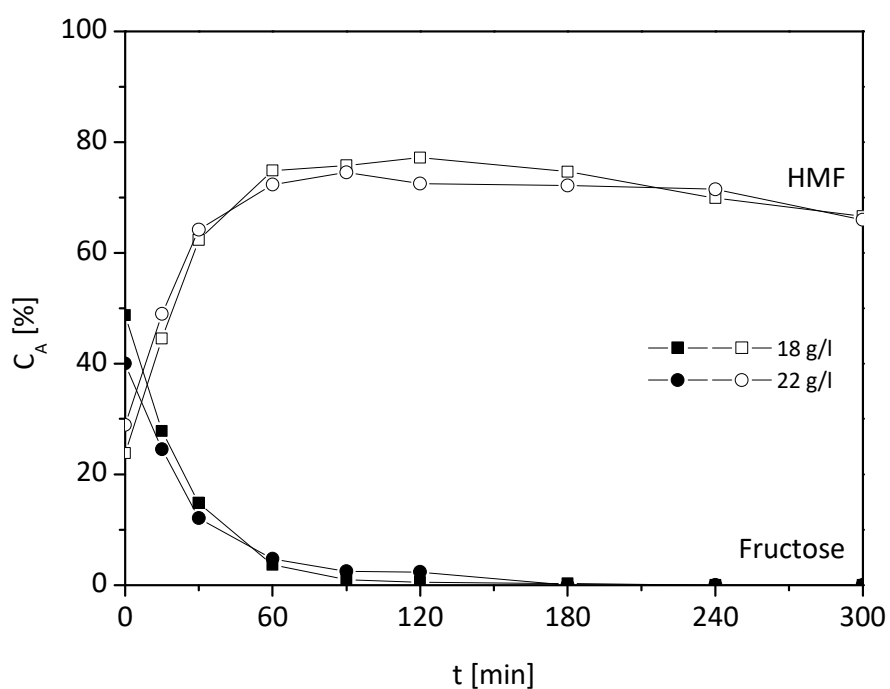


Abbildung 55: Einfluss des Katalysatorgehalts auf C_{Fructose} und C_{HMF} (100 °C, 15 Vol.-%, 0,1 M Fructose, 20 min Aufheizzeit).

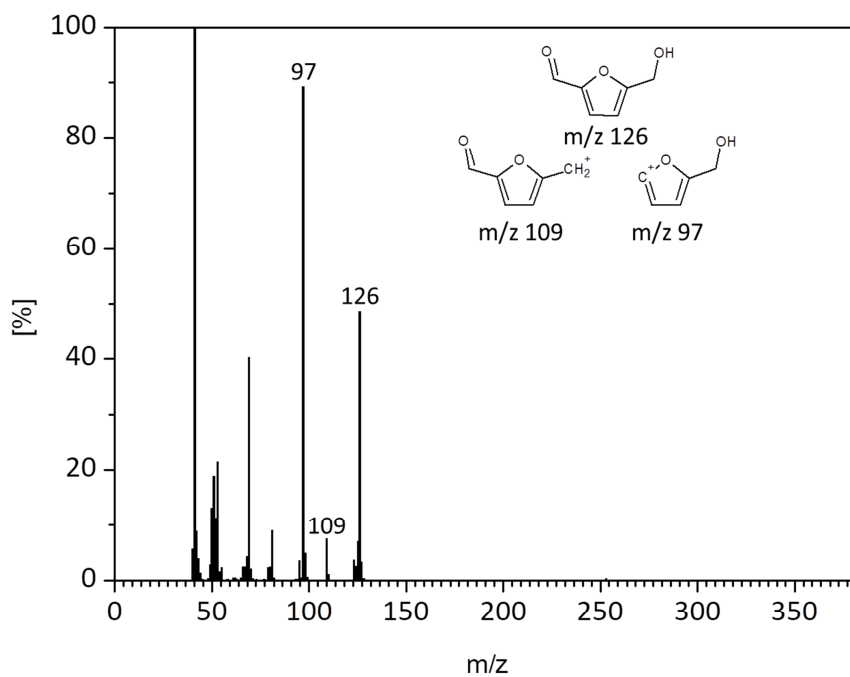


Abbildung 56: Massenspektrum von HMF (t_R 9,3 min) mit den wichtigsten Fragmenten, entspricht NIST-Datenbank.^[116, 117]

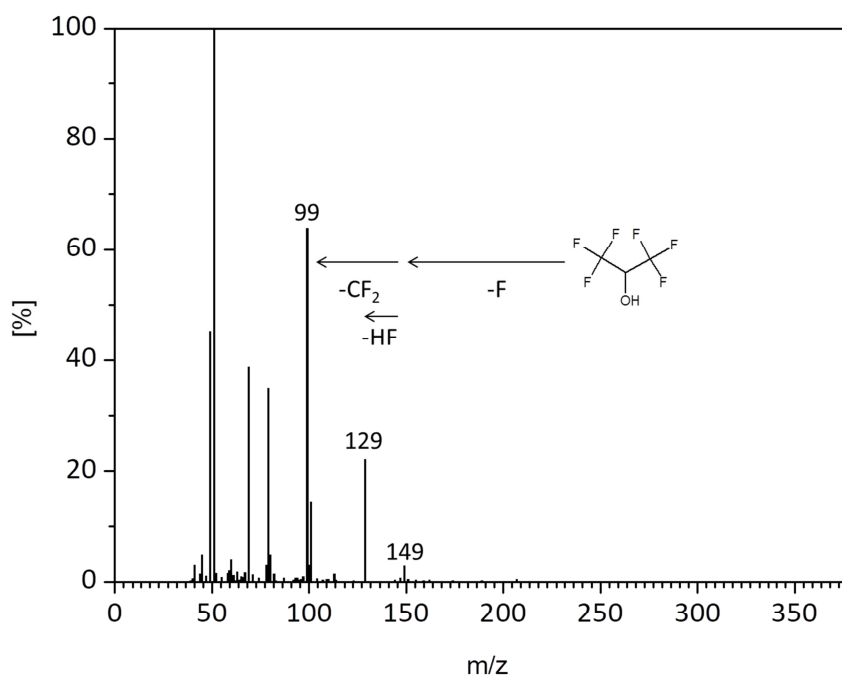


Abbildung 57: Massenspektrum von HFIP, entspricht NIST-Datenbank.

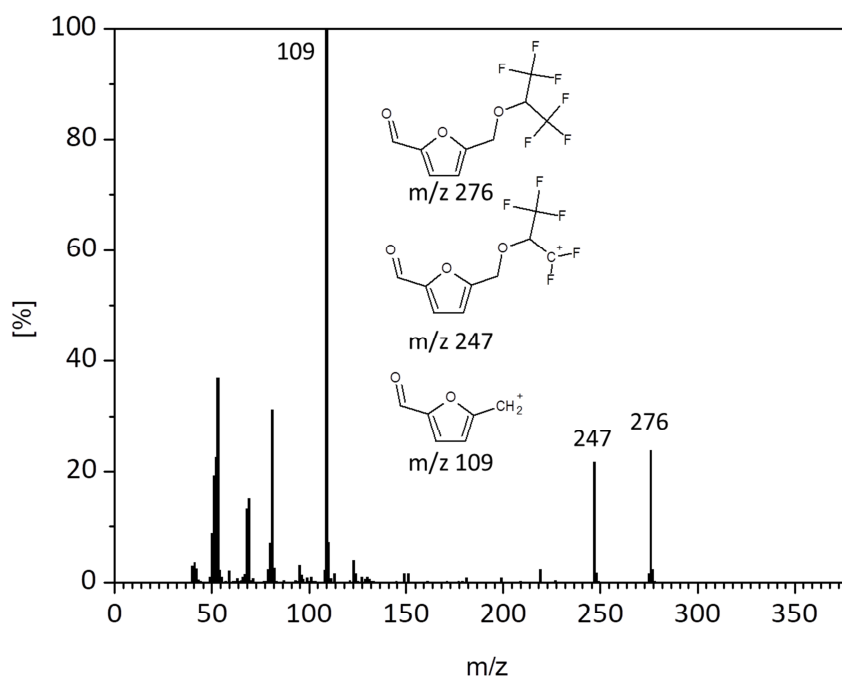


Abbildung 58: Massenspektrum der unbekannten Verbindung bei t_R 8,2 min. Molekülfragmente deuten auf HMF-HFIP-Ether hin, kein Vergleichsspektrum verfügbar.

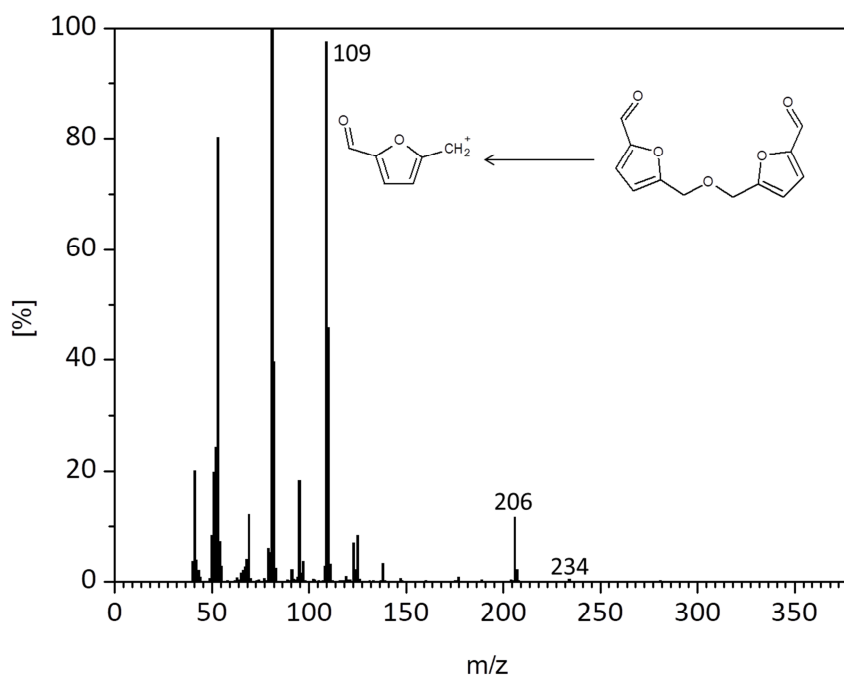


Abbildung 59: Massenspektrum der unbekannten Verbindung bei t_R 13,9 min. Molekülfragmente deuten auf den Bis-HMF-Ether hin, kein Vergleichsspektrum verfügbar.

Tabelle 8: Eigenschaften der eingesetzten Ionenaustauscher.

Name	Typ	c_H^+ trocken [mmol/g]	c_H^+ feucht [mol/l]	T_{\max} [°C]	d_{Pore} [nm]	BET [m ² /g]	V_{Pore} [ml/g]
Amberlyst 15	makroporös	4,7	1,7	120	30	53	0,4
Amberlyst 16	makroporös	4,7	1,7	130	25	30	0,2
Lewatit K2620	makroporös	5,2	1,9	140	41	33	0,45
Lewatit K2431	makroporös	k.A.	1,2	130	4	25	0,35
Lewatit K2420	makroporös	5,4	1,4	150	53	30	0,4
Amberlite IR120 H	Gel	-	1,8	135	-	-	-
Phos-Cat2-4	makroporös	0,8-1,1	-	120	6	k.A.	k.A.

8.3 Geräte und Methoden

8.3.1 HPLC

Tabelle 9: Geräte und Methode für HPLC-Analytik.

	HPLC-System 3	HPLC-System 4
Controller	Shimadzu CBM-20 A	
Vorsäule	Micro-Guard (Bio-Rad, USA)	Micro-Guard (Bio-Rad, USA)
Säule	Animex HPX-87H, 150x7,8 mm (Bio-Rad, USA)	Animex HPX-87H, 300x7,8 mm (Bio-Rad, USA)
Laufmittel	5 mM H ₂ SO ₄	
Ofentemperatur	70 °C	60 °C/ 30 °C
Flussrate	1,0 ml/min	0,7 ml/min
Pumpe	Shimadzu LC-20AT	Shimadzu LC-20AT
RI-Detektor	Shimadzu RID-6A	Shodex RI-71
UV-Detektor	325 nm, Shimadzu SPD-10AV	
Injektionsvolumen	20 µl	
Laufzeit	15 min	40 min
Software	Shimadzu LabSolutions Version 5.42 SP3	
Sonstiges	Techlab Systec Entgaser vorgeschalten	

8.3.2 GC/MS

Tabelle 10: Geräte und Methoden für GC-Analytik.

Gerät	Shimadzu GC-17 A
Säule	Zebron ZB-WAXplus 60mx0,25mm
Trärgas	Helium
Ofentemperatur	40-250 °C
Durchflussrate	1 ml/min
Splitverhältnis	46
Injektionsvolumen	1 µl
Laufzeit	20 min
Massenspektrometer	Shimadzu GCMS-QP5050, MZ 40-500
Software	Shimadzu GCMSolutions Version 4.11 SU1

8.3.3 Sonstige Geräte

pH-Meter: Schott Instruments Lab860

pH-Elektrode: Mettler Toledo InLab Micro

Karl-Fischer-Titrator: Schott Instruments Titroline alpha plus und SI Analytics TA10 plus

Titrant: Carl Roth: Roti®hydroquat T2 und S

Feuchtebestimmer: Ohaus MB45 Feuchtebestimmer

8.4 Mathematische Berechnungen

Die Rechnung wird anhand von ausgewählten Beispielen dargestellt.

8.4.1 Verweilzeit

Für den spezifischen Volumenstrom $\dot{V} = 0,6 \text{ ml/min}$ wird zunächst die erhaltene pH-Zeit-Kurve durch die Umrechnung in c_{H^+} in einen linearen Zusammenhang gebracht, sie stellt die Antwortfunktion $C(t)$ (\rightarrow Kapitel 3.5.1 Verweilzeit, Seite 20) dar:

$$C(t) = c_{H^+}(t) = 10^{-pH(t)} \quad (5)$$

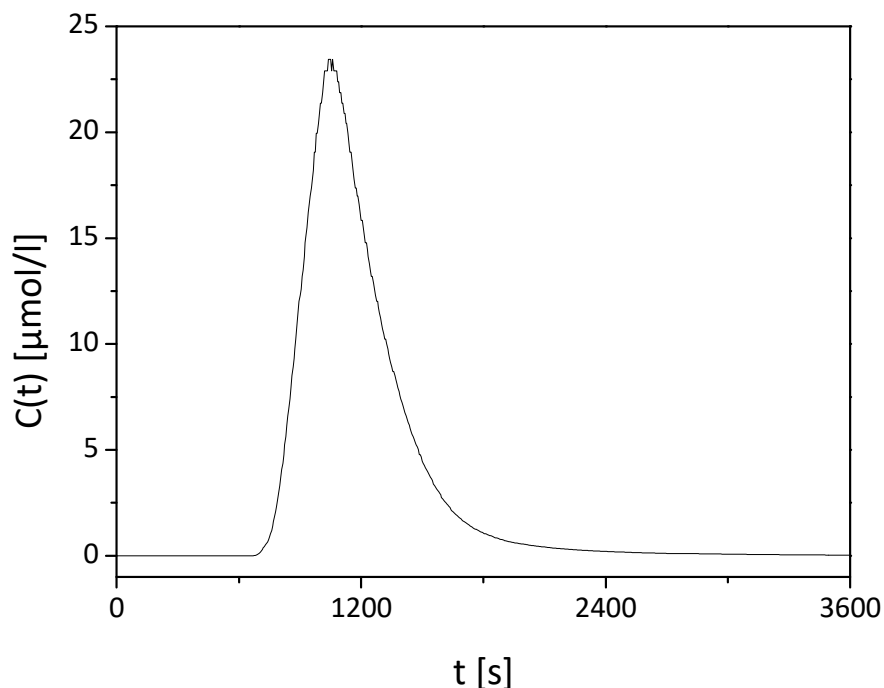


Abbildung 60: Antwortfunktion $C(t)$ von c_{H^+} über die Zeit mit $\dot{V} = 0,6 \text{ ml/min}$ mit 15 cm Festbettlänge.

Mit Hilfe dieser Antwortfunktion $C(t)$ kann die weitere numerische Berechnung der Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ und der mittleren Verweilzeit τ durchgeführt werden.

$$E(t) = \frac{C(t)}{\sum_{0s}^{3600s} C(t)} = \frac{C(t)}{10658 \frac{\mu\text{mol}}{l}} \quad (6)$$

$$\tau = \sum_{0s}^{3600s} E(t) = 1191 \text{ s} = 19,8 \text{ min} \quad (7)$$

Für den eingestellten Volumenstrom $\dot{V} = 0,6 \text{ ml/min}$ beträgt die mittlere Verweilzeit τ im gesamten Reaktor 19,8 min.

8.4.2 Bodensteinzahl

Zunächst wird anhand von $\tau = 19,8 \text{ min} = 1191 \text{ s}$ und der Antwortfunktion $C(t)$ die Varianz σ^2 numerisch ermittelt. Danach wird die normierte Varianz σ_{θ}^2 berechnet, die sich aus dem Quotienten von σ^2 und τ^2 ergibt. Durch grafische Lösung der Quadratischen Gleichung lässt sich Bo anschließend bestimmen.

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{0s}^{3600s} t^2 \cdot C(t)}{\sum_{0s}^{3600s} C(t)} - 1191s^2 = 1,63 \cdot 10^{12} \text{ s}^2 \quad (8)$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = 0,0679 = \frac{2}{Bo} - \frac{2}{Bo^2} \cdot (1 - e^{-Bo}) \quad (9)$$

$$Bo = 28,4$$

Für den eingestellten Volumenstrom $\dot{V} = 0,6 \text{ ml/min}$ resultiert eine Bodensteinzahl Bo von 28,4.